

L16 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 2002:465610 CAPLUS  
 DN 137:55871  
 ED Entered STN: 21 Jun 2002  
 TI Electrically insulating porous silica thin films, multilayer wiring structures, semiconductor devices, coating compositions, and manufacture of porous silica thin films with the compositions  
 IN Hanahata, Hiroyuki; Ioka, Takaaki  
 PA Asahi Kasei Corporation, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09D183-02  
 ICS C01B033-12; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312; H01L021-316  
 CC 76-3 (Electric Phenomena)  
 Section cross-reference(s): 42

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2002173641	A2	20020621	JP 2000-374711	20001208 <--
PRAI	JP 2000-299510	A	20000929		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2002173641	ICM	C09D183-02
	ICS	C01B033-12; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312; H01L021-316

AB The porous SiO<sub>2</sub> thin films, useful for elec. insulating layers of multilayer wiring structures of semiconductor devices, have d. 0.5-1.5, specific relations between d. and hardness and/or Young's modulus, and the ratios of alkyl groups and/or Ph groups to total Si atoms of 5-100 mol%. The thin films are formed by applying coating compns. (pH 5.0-7.5) containing SiO<sub>2</sub> precursors mainly comprising alkoxysilanes R<sub>1</sub>nSi(OR<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub> (R<sub>1</sub> = H, C1-8 linear, branched, or cyclic alkyl, aryl; R<sub>2</sub> = C1-6 linear or branched alkyl; n = 0-3) and/or their hydrolyzates, organic polymers, and H<sub>2</sub>O on substrates, gelling the SiO<sub>2</sub> precursors at 0-300°, and removing organic polymers from the resulting SiO<sub>2</sub>-organic polymer composites. The porous SiO<sub>2</sub> thin films have good mech. strength and are resistant to chemical-mech. polishing (CMP) in manufacture of wiring structures.  
 ST porous silica thin film elec insulator; semiconductor wiring porous silica thin film; alkoxysilane coating org polymer silica film; sol gel coating silica porous film; chem mech polishing resistance porous silica  
 IT Sol-gel processing  
 (coating; manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech. strength for multilayer wirings and semiconductor devices)  
 IT Dielectric films  
 Semiconductor devices  
 (manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech. strength for multilayer wirings and semiconductor devices)  
 IT Printed circuit boards  
 (multilayer; manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech. strength for multilayer wirings and semiconductor devices)  
 IT Polysiloxanes, properties  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (silicate-; manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech. strength for multilayer wirings and semiconductor devices)  
 IT Coating process  
 (sol-gel; manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech. strength for multilayer wirings and semiconductor devices)

IT 24991-55-7, Polyethylene glycol dimethyl ether 51728-26-8, Ethoxylated  
 pentaerythritol tetraacrylate 438449-67-3  
 RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)  
 (in manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech.  
 strength for multilayer wirings and semiconductor devices)

IT 7631-86-9P, Silica, properties 88029-70-3P, Methyltriethoxysilane-  
 tetraethoxysilane copolymer  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or  
 engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (manufacture of elec. insulating porous silica thin films with good mech.  
 strength for multilayer wirings and semiconductor devices)

RN 24991-55-7  
 RN 51728-26-8  
 RN 438449-67-3  
 RN 7631-86-9P  
 RN 88029-70-3P

L16 ANSWER 2 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN

AN 2002-622370 [67] WPIX

DNN N2002-492739 DNC C2002-176113

TI Porous thin silica membrane as insulating thin membrane, multi-layer  
 wiring structure, semiconductor element, coating composition for forming  
 porous thin silica membranes, and manufacturing method of porous thin  
 silica membranes.

DC A85 G02 L03 U11

PA (ASAHI) ASAHI KASEI KOGYO KK

CYC 1

PI JP 2002173641 A 20020621 (200267)\* 13 C09D183-02 <--

ADT JP 2002173641 A JP 2000-374711 20001208

PRAI JP 2000-299510 20000929

IC ICM C09D183-02

ICS C01B033-12; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312; H01L021-316

AB JP2002173641 A UPAB: 20021018

NOVELTY - A novel porous thin silica membrane (P1) has a density value of  
 0.5-1.5, satisfies a specific relation between its density value (d) and  
 its hardness value (H), and contains alkyl and/or phenyl groups  
 corresponding to 5-100 mol % to the total number of Si atoms.

DETAILED DESCRIPTION - A novel porous thin silica membrane (P1) has a  
 density value of 0.5-1.5, satisfies a specific relation between its  
 density value (d) and its hardness value (H), and contains alkyl and/or  
 phenyl groups corresponding to 5-100 mol % to the total number of Si atoms

The specific relation between (d) and (H) is formula (1).

$0.2 + 0.042e^{2.4d}$  at most H at most  $0.042e^{2.4d}$  (1)

d = density value of porous thin silica membrane;

H = hardness of porous thin silica membrane.

INDEPENDENT CLAIM are also included for:

(1) another novel porous thin silica membrane (P2) that has a density  
 value of 0.5-1.5, satisfies formula (2) between its density value (d) and  
 its Young's modulus value (E), and contains alkyl and/or phenyl groups  
 corresponding to 5-100 mol % to the total number of Si atoms;

(2) a novel multi-layer wiring structure (P3) that contains multiple  
 insulating membranes and wirings formed on their surfaces, and at least  
 one insulating membrane has been composed of (P1) and/or (P2);

(3) a novel semiconductor element (P4) that comprises (P3);

(4) a novel coating composition (P5) for forming porous thin silica  
 membranes that contains a certain silica precursor, main components of  
 which are alkoxysilane of formula(3) and/or its hydrolyzed derivative(s),  
 has a pH value of 5.0-7.5, and contains water more than or equal to 0.01  
 times the weight of the silica precursor and less than or equal to 10  
 times the weight of the silica precursor; and

(5) a novel method (M) for manufacturing porous thin silica membranes  
 that comprises: (a) a process for forming silica/organic polymer composite  
 thin membrane in which (P5) is coated on the surface of a substrate and is  
 subjected to a gelation reaction of the silica precursor at 0-300 deg. C,

and a silica/organic polymer composite thin membrane is obtained; and (b) a process for removing organic polymer in which the silica/organic polymer composite thin membrane prepared in (a) is subjected to a removal process of organic polymer at 300-450 deg. C to obtain the porous thin silica membrane.

$$1.5 + 0.16e2.9d \text{ at most } E \text{ at most } 2.0 + 1.5e1.8d \quad (2)$$

$$R1n(Si)(OR2)4-n \quad (3)$$

d = density value of porous thin silica membrane;

E = Young's modulus of porous thin silica membrane.

R1 = hydrogen or 1-8C linear, branched, or cyclic alkyl or aryl;

R2 = 1-6C optionally branched alkyl;

n = integer of 0-3.

USE - (P5) and (M) are suitably applied for manufacture of (P1), (P2), (P3), or (P4). (P3) is suitable for manufacture of (P4).

ADVANTAGE - (P1) or (P2) has low relative permittivity and such a mechanical strength that it can sufficiently endure the CMP (chemical mechanical polishing) step in wiring process of semiconductor elements.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A12-E01; G02-A05B; L04-C12A; L04-C12E

EPI: U11-C05A; U11-C05B7

L16 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

AN 2002-173641 JAPIO

TI POROUS SILICA THIN FILM FOR INSULATION THIN FILM

IN HANABATAKE HIROYUKI; IOKA TAKAAKI

PA ASAHI KASEI CORP

PI JP 2002173641 A 20020621 Heisei

AI JP 2000-374711 (JP2000374711 Heisei) 20001208

PRAI JP 2000-299510 20000929

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2002

IC ICM C09D183-02

ICS C01B033-12; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312; H01L021-316

AB PROBLEM TO BE SOLVED: To provide porous silica thin film having a low specific inductive capacity and a mechanical strength sufficiently endurable to a CMP process in a copper wiring on a semiconductor element.

SOLUTION: The porous silica thin film is characterized in that: it has a density of 0.5-1.5; a relation between the density (d) and a Young's modulus (E) and that between the density (d) and a hardness (H) are expressed by formulae (1) and (2), and the content of alkyl and/or phenyl is 5-100 mol% based on the number of all silicon atoms.

$$1.5+0.16e2.9d \leq E \leq 2.0+1.5d1.8d \dots (1) \quad 0.2+0.042 e2.4d \leq H \leq 0.042e4.2d \dots (2)$$

(wherein, d is a density of thin film; H is a hardness of thin film; and E is a Young's modulus).

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

=>

## MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11) 【公開番号】

特許 2002-173641(P2002-173641A)

(11)[KOKAI NUMBER]

Unexamined Japanese Patent  
2002-173641(P2002-173641A)

(43) 【公開日】

平成14年6月21日 (2002.6.21)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

June 21, Heisei 14 (2002. 6.21)

(54) 【発明の名称】

絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

The porous silica thin film for insulated thin films

(51) 【国際特許分類第7版】

C09D183/02

C01B 33/12

C09D183/04

201/00

H01L 21/312

21/316

(51)[IPC INT. CL. 7]

C09D183/02

C01B 33/12

C09D183/04

201/00

H01L 21/312

21/316

【FI】

C09D183/02

C01B 33/12

C09D183/04

201/00

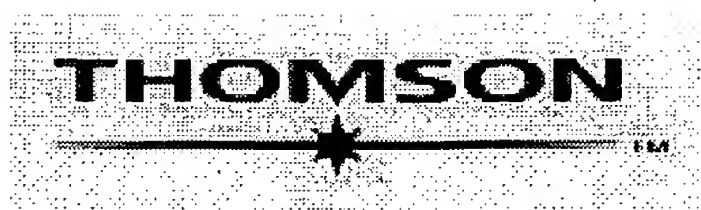
[FI]

C09D183/02

C01B 33/12

C09D183/04

201/00



H01L 21/312 C  
21/316 G

H01L 21/312 C  
21/316 G

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 10

[NUMBER OF CLAIMS] 10

【出願形態】 O L

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 13

[NUMBER OF PAGES] 13

(21) 【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特 願  
2000-374711(P2000-374711)

Japanese Patent Application  
2000-374711(P2000-374711)

(22) 【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成12年12月8日 (2000.12.8)

December 8, Heisei 12 (2000. 12.8)

(31) 【優先権主張番号】

(31)[FOREIGN PRIORITY APPLICATION NUMBER]

特 願  
2000-299510(P2000-299510)

Japanese Patent Application  
2000-299510(P2000-299510)

(32) 【優先日】

(32)[FOREIGN PRIORITY DATE]

平成12年9月29日 (2000.9.29)

September 29, Heisei 12 (2000. 9.29)

(33) 【優先権主張国】

(33)[COUNTRY OF FOREIGN PRIORITY]

日本 (JP)

(JP)

(71) 【出願人】

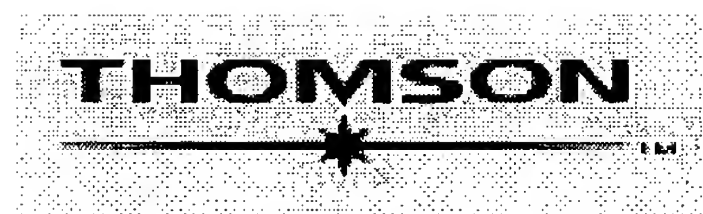
(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000000033

000000033



【氏名又は名称】

旭化成株式会社

[NAME OR APPELLATION]

Asahi kasei Corp.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

花畑 博之

[NAME OR APPELLATION]

Hanabatake Hiroyuki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

井岡 崇明

[NAME OR APPELLATION]

Ioka Takaaki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【識別番号】

100103436

[ID CODE]

100103436

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

武井 英夫 (外3名)

[NAME OR APPELLATION]

Takei Hideo (and 3 others)

【テーマコード(参考)】

4G072

4J038

5F058

[THEME CODE (REFERENCE)]

4G072

4J038

5F058



## 【Fターム (参考)】

4G072 AA25 BB09 BB15 HH30  
 LL15 MM01 PP05 RR05 RR12  
 TT19 TT30 UU01  
 4J038 DD022 DD082 DD242  
 DE012 DF012 DF042 DL021  
 DL031 DN012 GA06 GA09  
 GA11 GA12 GA15 NA11 NA21  
 PA19 PB09  
 5F058 AC03 AF04 AG01 BA20  
 BC02 BF27 BF46 BH01 BJ02

## [F TERM (REFERENCE)]

4G072 AA25 BB09 BB15 HH30 LL15 MM01  
 PP05 RR05 RR12 TT19 TT30 UU01  
 4J038 DD022 DD082 DD242 DE012 DF012  
 DF042 DL021 DL031 DN012 GA06 GA09 GA11  
 GA12 GA15 NA11 NA21 PA19 PB09  
 5F058 AC03 AF04 AG01 BA20 BC02 BF27  
 BF46 BH01 BJ02

## (57) 【要約】

## (57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

## 【課題】

多孔性シリカ薄膜の比誘電率が低く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐える機械的強度を有する多孔性シリカ薄膜を提供する。

## [SUBJECT OF THE INVENTION]

The dielectric constant of a porous silica thin film is low, and it provides the porous silica thin film which has the mechanical strength which bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element.

## 【解決手段】

密度が0.5～1.5で、密度(d)と、ヤングモジュラス(E)と硬度(H)との関係が下記関係式(1)および(2)で表され、アルキル基及び／又はフェニル基の含有量が全ケイ素原子数に対し5～100モル%であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

$$1.5 + 0.16e^{2.9d} \leq E$$

$$\leq 2.0 + 1.5e^{1.8d}$$

## [PROBLEM TO BE SOLVED]

The relationship between density (d), and young modulus (E) and hardness (H) is expressed by density 0.5-1.5 by following relation (1) and (2), the content of an alkyl group and/or a phenyl group is 5 to 100 mol % to all silicon atomic numbers.

The porous silica thin film characterized by the above-mentioned.

$$1.5 + 0.16e^{2.9d}$$

$$\text{IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO } E$$

$$\text{IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO } 2.0 + 1.5e^{1.8d}$$

$$0.2 + 0.042e^{2.4d} \leq H \leq 0.042e^{4.2d} \quad \dots (1)$$

[但し式中、dは薄膜の密度、Hは薄膜の硬度、(E)はヤングモジュラスを示す。]

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

密度が0.5～1.5で、密度と硬度との関係が下記関係式(1)で表され、アルキル基及び／又はフェニル基の含有量が全ケイ素原子数に対し5～100モル%であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

$$0.2 + 0.042e^{2.4d} \leq H \leq 0.042e^{4.2d} \quad \dots (1)$$

[但し式中、dは薄膜の密度、Hは薄膜の硬度を示す。]

#### 【請求項2】

密度が0.5～1.5で、密度とヤングモジュラスとの関係が下記関係式(2)で表され、アルキル基及び／又はフェニル基の含有量が全ケイ素原子数に対し5～100モル%であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

$$1.5 + 0.16e^{2.9d} \leq E \leq 2.0 + 1.5e^{1.8d} \quad \dots (2)$$

$$0.2 + 0.042e^{2.4d}$$

IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO H  
IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 0.042e<sup>4.2d</sup>

\*\*\* (2)[ however, in the Formula, d shows the density of a thin film, h shows the hardness of a thin film, (E) shows Youngs modulus.]

### 【CLAIMS】

#### 【CLAIM 1】

A porous silica thin film, in which the relationship between a density and hardness is expressed by density 0.5-1.5 by the following relation (1), and the content of an alkyl group and/or a phenyl group is 5 to 100 mol % to all silicon atomic numbers.

$$0.2 + 0.042e^{2.4d} \leq H \leq 0.042e^{4.2d} \quad \dots (1)$$

\*\*\* (1)[however, in the Formula, d shows the density of a thin film, h shows the hardness of a thin film.]

#### 【CLAIM 2】

A porous silica thin film, in which the relationship between a density and a young modulus is expressed by density 0.5-1.5 by the following relation (2), the content of an alkyl group and/or a phenyl group is 5 to 100 mol % to all silicon atomic numbers.

$$1.5 + 0.16e^{2.9d} \leq E \leq 2.0 + 1.5e^{1.8d} \quad \dots (2)$$

\*\*\* (2)[however, in the Formula, d is the density of a thin film, e shows the young modulus of a



[但し式中、dは薄膜の密度、  
Eは薄膜のヤングモジュラスを  
示す。]

## 【請求項3】

請求項2記載の多孔性シリカ  
薄膜であって、密度と硬度との  
関係が下記関係式(1)で表さ  
れることを特徴とする多孔性シ  
リカ薄膜。

$$0.2 + 0.042e^{2.4d} \leq H \leq 0.2 + 0.042e^{4.2d} \quad (1)$$

[但し式中、dは薄膜の密度、  
Hは薄膜の硬度を示す。]

## [CLAIM 3]

A porous silica thin film, which is the porous  
silica thin film of Claim 2, comprised such that  
the relationship between a density and  
hardness is expressed with the following  
relation (1).

$$0.2 + 0.042e^{2.4d}$$

IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO H

IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  $0.042e^{4.2d}$

\*\*\* (1)[however, in the Formula, d shows the  
density of a thin film, h shows the hardness of a  
thin film. ]

## 【請求項4】

膜厚が100 μm以下である  
ことを特徴とする請求項1～3  
のいずれかに記載の多孔性シリ  
カ薄膜。

## [CLAIM 4]

A porous silica thin film in any one of Claim 1-3,  
in which film thickness is 100 micrometer or  
less.

## 【請求項5】

複数の絶縁層およびその上に  
形成された配線を包含し、該絶  
縁層の少なくとも1層が請求項  
1～4のいずれかに記載の多孔  
性シリカ薄膜より構成されてな  
ることを特徴とする多層配線構  
造体。

## [CLAIM 5]

A multilayer-interconnection structure, which  
includes two or more insulating layers and  
wiring formed on it, and comes to comprise at  
least 1 layer of this insulating layer porous silica  
thin films in any one of Claim 1-4.

## 【請求項6】

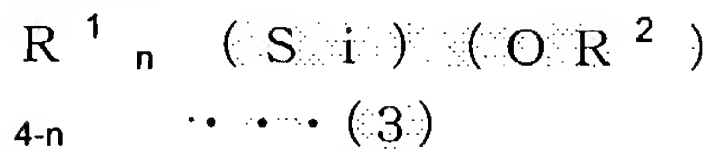
請求項5に記載の多層配線構  
造体を包含してなる半導体素  
子。

## [CLAIM 6]

The semiconductor element which includes the  
multilayer-interconnection structure of Claim 5.

## 【請求項 7】

下記一般式 (3) で表されるアルコキシシラン及び／又はその加水分解物を主成分とするシリカ前駆体と、有機ポリマーとを包含し、pHが5.0～7.5の多孔性シリカ薄膜用塗布組成物であって、該塗布組成物中の水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) が  $0.01 \leq WR \leq 10$  であり、かつ水の重量が該塗布組成物中のアルコールの重量より大なることを特徴とする多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物。



(式中、 $R^1$  はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状のアルキル基またはアリール基を表し、 $R^2$  は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。またnは0～3の整数である。)

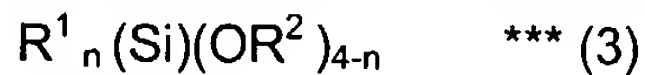
## 【請求項 8】

有機ポリマーが、その末端基の少なくとも一つの末端基が炭素数1～8の直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基、さらにトリアルキルシリル基よりなる群より選ばれる末端基を有する脂肪族

## [CLAIM 7]

A application composition for porous silica thin film formation, which includes the silica precursor which has as a main component the alkoxysilane expressed with the following general formula (3), and/or its hydrolyzate, and an organic polymer, and is the application composition for porous silica thin films of pH5.0-7.5, comprised such that the weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water in this application composition is 0.01 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO WR IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 10.

And the weight of water is larger than the weight of the alcohol in this application composition.



(In the Formula,  $r^1$  expresses H or a C1-8 linear, a branched and annular alkyl group, or an aryl group,  $r^2$  expresses a C1-6 linear or a branched alkyl group.

Moreover, n is the integer of 0-3.

## [CLAIM 8]

A application composition for porous silica thin film formation of Claim 7, in which an organic polymer is the aliphatic polymer or sugar chain which has the alkyl-ether group at least 1 terminal group of the terminal group is linear C1-8 and annular, an alkylester group and an alkylamide group, an alkyl carbonate group, a urethane group, and the terminal group as which it is chosen out of the group which is

ポリマーまたは糖鎖であることを特徴とする請求項7記載の多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物。

moreover made up of a trialkylsilyl group.

**【請求項9】**

有機ポリマーの含有量が、アルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応されて得られる生成物1重量部に対して、0.1～1.0重量部であることを特徴とする請求項7又は8のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物。

**[CLAIM 9]**

The content of an organic polymer is 0.1 to 10 weight-parts to 1 weight-part of products obtained by the whole quantity of an alkoxysilane being made as for hydrolysis and a condensing reaction. The application composition for porous silica thin film formation in any one of Claim 7 or 8 characterized by the above-mentioned.

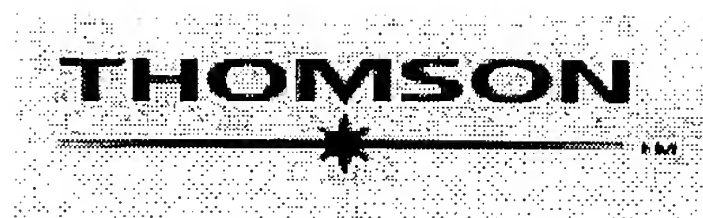
**【請求項10】**

(a) 請求項7～9のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物を基板上に塗布した後、0～300℃でシリカ前駆体のゲル化反応を行い、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜を製造する工程と、(b) 該シリカ／有機ポリマー複合体薄膜の有機ポリマーを300～450℃で除去する工程とを、(a)(b)の順に行って製造することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜の製造方法。

**[CLAIM 10]**

A manufacturing method of the porous silica thin film in any one of Claim 1-6, in which (a) The process which performs gelling reaction of the silica precursor at 0 - 300 degrees C, and manufactures a silica / organic polymer composite-body thin film after applying the application composition for porous silica thin film formation in any one of Claim 7-9 on a base plate, (b) Perform the process which removes the organic polymer of this silica / organic polymer composite-body thin film at 300 - 450 degrees C in order of (a)(b), and manufacture it.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜に関するものであって、さらに詳しくは、比誘電率が低くて安定で、銅配線形成工程における化学機械研磨（CMP）工程における材料耐性に極めて優れた多孔性シリカ薄膜、薄膜製造用の塗布組成物、さらにその製造法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

多孔性のシリカは軽量、耐熱性などの優れた特性を有するために、構造材料、触媒担体、光学材料などに幅広く用いられている。例えば近年、多孔性のシリカは誘電率を低くできる、という点から期待を集めている。LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来緻密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。このとき、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決する

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention relates to the porous silica thin film for insulated thin films, comprised such that in more detail, a dielectric constant is low and stable, the porous silica thin film which was extremely superior in the material resistance in the chemo-mechanical polishing (CMP) process in a copper-wiring formation process, it is related with the application composition for thin film manufacture, and also its production.

**[0002]****[PRIOR ART]**

Since it has the outstanding properties, such as lightweight and heat resistance, the porous silica is broadly used for a structural material, a catalyst support, optical material, etc.

For example, it attracts anticipation from the point that a porous silica can make a dielectric constant low in recent years.

Generally as an insulated thin film raw material for the multilayer-interconnection structures of semiconductor elements including LSI, the silica membrane precise formerly has been used.

However, the miniaturization of the wiring density of LSI is being enhanced and the distance during wiring with which it adjoins on a base plate in connection with this is narrow in recent years.

At this time, if the dielectric constant of a connector insert is high, the electrostatic capacitance during wiring will increase, and since delay of the electrical signal communicated through wiring as a result

ため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。一方、配線材料として、従来のアルミニウムに代わって、より低抵抗な銅が使われ始めている。

**【0003】**

多孔性のシリカ薄膜を製造する方法として、特開平4-285081号公報には、アルコキシシランのゾルーゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させて行い、一旦シリカ／有機ポリマー複合体を製造し、その後で有機ポリマーを除去して、均一な孔径を有する多孔性のシリカを得る方法が開示されている。特開平5-85762号公報や国際公開(WO)第99/03926号パンフレットにも、アルコキシシランと有機ポリマーの混合系から、誘電率が極めて低く、均一細孔および細孔分布を持った多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。

**【0004】**

さらに、特開平10-25359号公報、および特公平7-88239号公報には、アルコキシシランを含む金属アルコキシドのオリゴマー中に有機ポリマー微粒子を分散させて、ゲルを

becomes remarkable, it has been a problem.

In order to solve such a problem, the lower matter of a dielectric constant is strongly called for as a raw material of the insulation film for multilayer-interconnection structures.

On the other hand, as a wiring material, it replaces the aluminum of the past, lower resistance than copper is beginning to be used.

**[0003]**

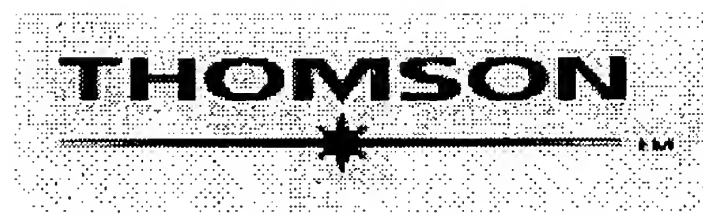
As method of manufacturing a porous silica thin film, it lets a specific organic polymer exist in Unexamined-Japanese-Patent No. 4-285081 together, performs sol-gel reaction of an alkoxysilane in it, and once manufactures a silica / organic polymer composite body, it removes an organic polymer after that and the method of obtaining the porous silica which has a uniform pore size is disclosed.

From the mixture type of an alkoxysilane and an organic polymer, also in Unexamined-Japanese-Patent No. 5-85762, or international publication (WO) 99th / No. 03926 pamphlet, a dielectric constant is very low, and the method of obtaining a porous silica with a uniform pore and pore distribution is disclosed.

**[0004]**

Furthermore, it distributes organic polymer microparticles in the oligomer of the metal alkoxide which contains an alkoxysilane in Unexamined-Japanese-Patent No. 10-25359 and the Japanese Patent Publication No. 7-88239, it forms the gel, it carries out baking





生成し、引き続き有機ポリマー微粒子を焼成除去して、細孔系を制御した多孔性のシリカを得る方法も報告されている。しかしながら、これらの方法でもCMP工程に耐えるような、十分な機械的強度を有する多孔性シリカは得られていない状況にある。すなわち、以上より明らかのように、誘電率が低くて、低吸湿性でかつCMP耐性が十分な多層配線構造体用の絶縁薄膜は得られていなかった。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題を解決するものであって、多孔性シリカ薄膜の比誘電率が低く安定で、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐えるヤングモジュラスと硬度とを有する多孔性シリカ薄膜、薄膜製造用の塗布組成物およびその製造法を提供するものである。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

上記の問題点を解決すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、シリカ前駆体との相溶性が良好な有機ポリマーを用い、かつ塗布溶液中の水とアルコール

processing elimination of the organic polymer microparticles succeeding, and the method of obtaining the porous silica which controlled the pore type is also reported.

However, the porous silica which has sufficient mechanical strength which bears a CMP process also by these method are in the situation which is not acquired.

That is, the dielectric constant was lower than the above clearly, and insulated thin film for multilayer-interconnection structures with sufficient CMP resistance was not obtained by a low hygroscopic property.

**[0005]****[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

This invention solves the above-mentioned problem, comprised such that the dielectric constant of a porous silica thin film is low stable, and it provides the porous silica thin film which has the young modulus who bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and hardness, the application composition for thin film manufacture, and its production.

**[0006]****[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

The present inventors repeated earnest examination that it should solve the above-mentioned problem.

As a result, if a compatibility with the silica precursor controls the quantity and pH of the



の量およびpHを特定の範囲に制御すると、従来の薄膜では達成し得なかった高いヤングモジュラス、高い硬度とを発現し、CMP耐性に著しく優れた多孔性の絶縁膜材料が得られることを見出し、さらにシリカ中のアルキル基含有量を制御することによって、比誘電率が低くて安定な薄膜が得られることが判明し、本発明を完成するにいたった。

## 【0007】

即ち、本発明は、

1、密度が0.5～1.5で、密度と硬度との関係が下記関係式(1)で表され、アルキル基及び／又はフェニル基の含有量が全ケイ素原子数に対し5～10.0モル%であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜、

$$0.2 + 0.042e^{2.4d} \leq H \leq 0.042e^{4.2d} \quad \dots \quad (1)$$

[但し式中、dは薄膜の密度、Hは薄膜の硬度を示す。]

2、密度が0.5～1.5で、密度とヤングモジュラスとの関係が下記関係式(2)で表され、アルキル基及び／又はフェニル基の含有量が全ケイ素原子数に対し5～10.0モル%であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜、

water and alcohol in an application solution in the specific range, using a good organic polymer, in the thin film of the past, it expresses the high young modulus which could not be attained, and high hardness, it discovers that a porous insulation-film material which was remarkably superior in CMP resistance is obtained, furthermore, by controlling the alkyl group content in a silica, it becomes clear that a thin film low a dielectric constant and stable is obtained, it came to perfect this invention.

## [0007]

That is, this invention, the relationship between a density and hardness is expressed by 1 and density 0.5-1.5 by the following relation (1), and the content of an alkyl group and/or a phenyl group is 5 to 100 mol % to all silicon atomic numbers.

The porous silica thin film characterized by the above-mentioned,

$$0.2 + 0.042e^{2.4d} \leq H \leq 0.042e^{4.2d} \quad \dots \quad (1)$$

\*\*\* (1)[however, in the Formula, - d is the density of a thin film, h shows the hardness of a thin film. ]

The relationship between a density and a young modulus is expressed by 2 and density 0.5-1.5 by the following relation (2), and the content of an alkyl group and/or a phenyl group is 5 to 100 mol % to all silicon atomic numbers.

The porous silica thin film characterized by the above-mentioned,

$$1.5 + 0.16e^{2.9d} \leq E \leq 0.16e^{4.8d} \quad \dots \quad (2)$$

$$1.5 + 0.16e^{2.9d} \leq E$$

$$\leq 2.0 + 1.5e^{1.8d} \dots$$

(2)

[但し式中、dは薄膜の密度、Eは薄膜のヤングモジュラスを示す。]

## 【0008】

3、上記2の多孔性シリカ薄膜であって、密度と硬度との関係が下記関係式(1)で表されることを特徴とする多孔性シリカ薄膜、

$$0.2 + 0.042e^{2.4d}$$

$$\leq H \leq 0.042e^{4.2d} \dots$$

(1)

[但し式中、dは薄膜の密度、Hは薄膜の硬度を示す。]

4、膜厚が100μm以下であることを特徴とする1～3のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜、

5、複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が1～4のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体、

6、上記5に記載の多層配線構造体を包含してなる半導体素子、

## 【0009】

IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  $2.0 + 1.5e^{1.8d}$   
 \*\*\* (2)[however, in the Formula, d is the density of a thin film, e shows the young modulus of a thin film. ]

## [0008]

They are 3 and the porous silica thin film of said 2, comprised such that the relationship between a density and hardness is expressed with the following relation (1).

The porous silica thin film characterized by the above-mentioned,  $0.2 + 0.042e^{2.4d}$

IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO H  
 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  $0.042e^{4.2d}$

\*\*\* (1)[however, in the Formula, d is the density of a thin film, h shows the hardness of a thin film.

4 and film thickness are 100 micrometer or less.

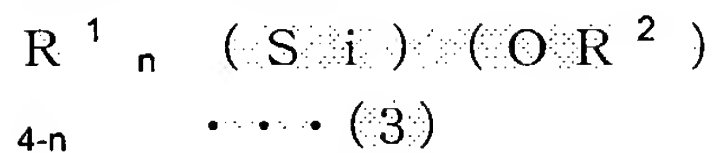
The porous silica thin film in any one of 1-3 characterized by the above-mentioned,

It includes 5, two or more insulating layers, and wiring formed on it, it comes to comprise porous silica thin films in any one of at least 1 layer 1-4 of this insulating layer.

The multilayer-interconnection structure characterized by the above-mentioned, 6, the semiconductor element which includes the multilayer-interconnection structure of said 5,

## [0009]

7、下記一般式(3)で表されるアルコキシシランおよび／またはその加水分解物を主成分とするシリカ前駆体と、有機ポリマーとを包含し、pHが5.0～7.5の多孔性シリカ薄膜用塗布組成物であって、該塗布組成物中の水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)が0.01 ≤ WR ≤ 1.0であり、かつ水の重量が該塗布組成物中のアルコールの重量より大なることを特徴とする多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物、



(式中、R<sup>1</sup>はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状のアルキル基またはアaryl基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。またnは0～3の整数である)

#### 【0010】

8、有機ポリマーの末端基の少なくとも一つの末端基が、炭素数1～8の直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基、さらにトリアルキルシリル基よりなる群より選ばれる末端基を有する脂肪族ポリマーまたは糖鎖であることを特徴とする7記載の多孔性シリカ

It includes the silica precursor which has as a main component the alkoxysilane expressed with 7 and the following general formula (3), and/or its hydrolyzate, and an organic polymer, it is the application composition for porous silica thin films of pH5.0-7.5, comprised such that the weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water in this application composition is 0.01 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO WR IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 10.

And the weight of water is larger than the weight of the alcohol in this application composition.

The application composition for porous silica thin film formation characterized by the above-mentioned,  $r^1_n (Si)(OR^2)_{4-n}$  \*\*\* (3)

(In the Formula,  $r^1$  expresses H or a C1-8 linear, a branched and annular alkyl group, or an aryl group,  $r^2$  expresses a C1-6 linear or a branched alkyl group.

Moreover, n is the integer of 0-3.

#### [0010]

8.

At least 1 terminal group of the terminal group of an organic polymer is the aliphatic polymer or sugar chain which has a C1-8 linear and annular alkyl-ether group, an alkylester group and an alkylamide group, an alkyl carbonate group, a urethane group, and the terminal group chosen from the group which is moreover made up of a trialkylsilyl group.

The application composition for porous silica thin film formation of 7 characterized by the

薄膜形成用塗布組成物、

9、有機ポリマーの含有量が、アルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応されて得られる生成物1重量部に対して、0.1～10重量部であることを特徴とする6又は7のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物、

#### 【0011】

10、(a) 7～9のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物を基板上に塗布した後、0～300℃でシリカ前駆体のゲル化反応を行い、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜を製造する工程と、(b) 該シリカ／有機ポリマー複合体薄膜の有機ポリマーを300～450℃で除去する工程とを、(a) (b)の順に行って製造することを特徴とする1～6のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜の製造方法、に関するものである。

#### 【0012】

本発明の上記の構成およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる本発明の詳細な説明および請求範囲の記載から明らかになる。本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的諸特徴および好ましい態様を列挙する。以下、本発明を詳細に説明する。尚、本願

above-mentioned, 9.

The content of an organic polymer is [ the whole quantity of an alkoxysilane ] 0.1 to 10 weight-parts to hydrolysis and 1 weight-part of products obtained by a condensing reaction being carried out.

6 or the application composition for porous silica thin film formation in any one of 7 characterized by the above-mentioned,

#### [0011]

10.

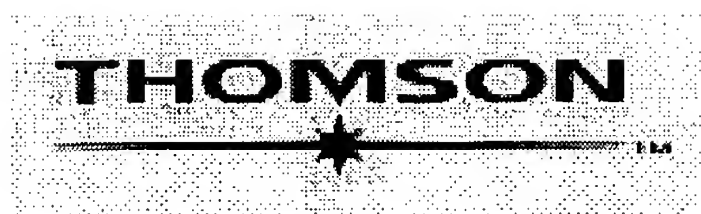
(a) The process which performs gelling reaction of the silica precursor at 0 - 300 degrees C, and manufactures a silica / organic polymer composite-body thin film after applying the application composition for porous silica thin film formation in any one of 7-9 on a base plate, (b) Perform the process which removes the organic polymer of this silica / organic polymer composite-body thin film at 300 - 450 degrees C in order of (a)(b), and manufacture it.

It is related with the manufacturing method of the porous silica thin film in any one of 1-6 characterized by the above-mentioned.

#### [0012]

The above-mentioned composition of this invention and many other objectives, many properties, and many profits become as is evident from detailed explanation of this invention which it describes below, and the publication of a generic claim.

In order to make understanding of this invention easy, it enumerates many fundamental characteristics and the desirable aspects of this



明細書中で用いられるシリカとは、珪素酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ) のほかに珪素上に炭化水素や水素原子を有する、 $\text{R}^1_x \text{H}_y \text{SiO}_{(2-(x+y)/2)}$  (式中、 $\text{R}^1$  は炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基、または芳香族基を表し、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、である。) で表されるものを含む。

invention.

Hereafter, it demonstrates this invention in detail.

In addition, about the silica used in this-application specification, to everything but a silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), it has a hydrocarbon and a hydrogen atom on silicon,  $\text{r}^1_x \text{H}_y \text{SiO}_{(2-(x+y)/2)}$  ( $\text{R}^1$ , expressing a C1-8 linear, branch and a cycloalkyl group, or an aromatic group in the Formula.)

0 They are IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  
x IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 2 and 0  
IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO y  
IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 2.

One is expressed with this is included.

### 【0013】

本発明で得られる多孔性シリカ薄膜の第一の特徴は、薄膜の密度が  $0.5 \text{ g/cc} \sim 1.5 \text{ g/cc}$  であり、該密度の範囲におけるヤングモジュラスと硬度が、以下の関係式 (1) (2) で表されることである。

$$\begin{aligned} 1.5 + 0.16e^{2.9d} &\leq E \leq \\ 2.0 + 1.5e^{1.8d} &\dots \end{aligned} \quad (1)$$

[但し式中、 $d$  は薄膜の密度、 $E$  は薄膜のヤングモジュラスを示す。]

$$\begin{aligned} 0.2 + 0.042e^{2.4d} &\leq H \\ \leq 0.042e^{4.2d} &\dots \end{aligned} \quad (2)$$

[但し式中、 $d$  は薄膜の密度 ( $\text{g/cc}$ )、 $H$  は薄膜の硬度 ( $\text{GPa}$ )

### [0013]

The density of a thin film of the first characteristics of the porous silica thin film obtained by this invention is  $0.5 \text{ g/cc} - 1.5 \text{ g/cc}$ .

The young modulus and hardness in the range of this density are expressed with the following relations (1) and (2).

$$\begin{aligned} 1.5 + 0.16e^{2.9d} &\leq E \leq \\ 2.0 + 1.5e^{1.8d} &\dots \end{aligned} \quad (1)$$

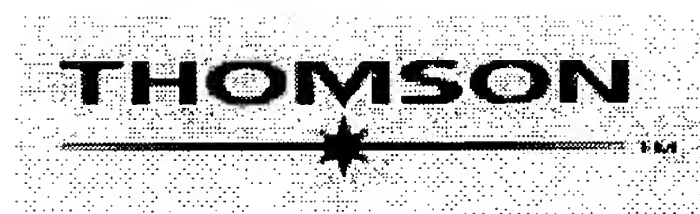
\*\*\* (1)[however, in the Formula,  $d$  is the density of a thin film,  $e$  shows the young modulus of a thin film.]

$$\begin{aligned} 0.2 + 0.042e^{2.4d} &\leq H \\ \leq 0.042e^{4.2d} &\dots \end{aligned} \quad (2)$$

\*\*\* (2)

[however, in the Formula,  $d$  shows the density ( $\text{g/cc}$ ) of a thin film and  $H$  shows the hardness





a)を示す。]

たとえば、本発明の多孔性シリカ薄膜の密度が0.5の場合にはヤングモジュラスが2.5 GPaでしかも硬度が0.34 GPaのものが得られており、この薄膜は銅配線化工程におけるCMP耐性を発現する。

#### 【0014】

CMP工程とは、エッチング加工により形成された絶縁薄膜中の溝に配線となる銅を埋め込む場合に、絶縁薄膜上にどうしても余分の銅が残るので、この表面を研磨して平坦化する工程のことであるが、この工程中絶縁薄膜のみならず、該薄膜上のバリアー薄膜（通常は絶縁薄膜上に数百～数千ÅのP-TEOSと呼ばれる酸化ケイ素を堆積させる）の両方に、圧縮応力とシアー応力とがかかる。本発明の薄膜のようにヤングモジュラスが高いと、上記のようなCMP中にかかる応力に対する抵抗力が強く、薄膜自体の塑性的な破壊が起こらない。さらに、本発明の薄膜では硬度も高いので、CMP中の応力に対して薄膜自体の変形が少なく、硬度の異なるバリアー膜との間で応力歪みが生じ難く、バリアー膜の剥離や破壊など起こらない。

(GPa) of a thin film.]

For example, when the density of the porous silica thin film of this invention is 0.5

Young moduluses are 2.5GPa(s).

And one of 0.34GPa(s) is obtained for hardness, this thin film expresses the CMP resistance in a copper-wiring-ized process.

#### [0014]

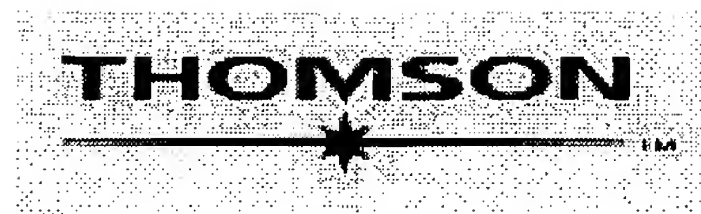
With a CMP process, when embedding copper which is wiring the slot in the insulated thin film formed of the etching process, excessive copper surely remains on an insulated thin film, therefore, it is the process which grinds and planarizes this surface.

However, a compressive stress and shear stress are applied not only to this process abortion marginal thin film but to both barrier thin film on this thin film (it deposits the silicon oxide usually called P-TEOS of the several hundred - several thousand Angstrom on an insulated thin film).

If a young modulus is high like the thin film of this invention, the stress with respect to the stress applied into the above CMP(s) will be strong, and plasticity-destruction of the thin film itself will not take place.

Furthermore, since hardness is also high in the thin film of this invention, to the stress in CMP, there are few deformations of the thin film itself, between the barrier membranes which differ in hardness, a stress distortion does not occur and exfoliation, destruction, etc. of < and a barrier membrane do not take place.



**【0015】**

密度が0.7～1.2の範囲にあると、ヤングモジュラス、硬度と比誘電率とのバランス上より好ましい。密度が0.5より小さいと薄膜はCMPに耐えなくなる。逆に密度が1.5を超えると比誘電率が高くなりすぎて好ましくない。本発明の多孔性シリカ薄膜がこのような高ヤングモジュラス、高硬度を示すのは、後述するように、多孔性シリカ薄膜形成用塗布組成物中に含まれる、(1)シリカ前駆体と有機ポリマーとの相溶性が良好で、(2)さらに該塗布組成物中の水とアルコール量が特定量に制御され、(3)かつ該塗布組成物のpHが特定範囲に制御されることによって達成される。

**【0016】**

本発明の多孔性シリカ薄膜が構造中に空孔を有するにもかかわらずこのような高ヤングモジュラス、高硬度を発現する理由については明確ではないが、該薄膜が仮に文献「Sol-Gel Science」(C. J. Brinker & G. W. Scherer 著、Academic Press、1990年発行)に記載されているように、ゾルゲル過程を経て成膜されているものとする、薄膜構造の構成

**[0015]**

A density is more desirable than the balance top of in the range of 0.7-1.2, and a young modulus, hardness and a dielectric constant.

When a density is smaller than 0.5, a thin film stops bearing CMP.

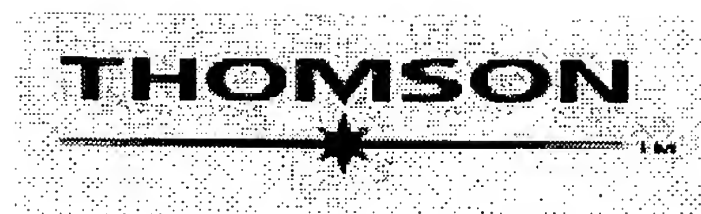
Conversely, a dielectric constant becomes higher too much and is not desirable if a density exceeds 1.5.

It is contained in the application composition for porous silica thin film formation so that it may mention later that the porous silica thin film of this invention shows such a high young modulus and a high hardness, (1) The compatibility of the silica precursor and an organic polymer is good, (2) Moreover, the water and the amount of alcohol in this application composition are controlled by the specific amount, (3) It is attained when pH in the application composition of a parenthesis is controlled by the specific range.

**[0016]**

Although the porous silica thin film of this invention has a porosity in the structure, about the reason which expresses such a high young modulus and a high hardness, it is not clear.

However, if it shall form into a film passing through the sol-gel process as this thin film is temporarily described by documents "Sol-Gel Science" (C. J. Brinker & G. W. Scherer work, Academic Press, 1990 issue), the sol particles which are the structural units of a diaphragm structure will carry out a grain refining, the distribution becomes narrow, and the combined state between sol particles and the associative



単位であるゾル粒子が細粒化し、その分布が狭くなり、またゾル粒子間の結合状態や粒子間結合力が強化され、さらに粒子中および粒子間に存在すると考えられる空孔径が小さくなり、空孔径分布などが従来の膜に比べてより狭くなったからと考えられる。

#### 【0017】

本発明の多孔性シリカ薄膜の第二の特徴は、構造中にアルキル基及び／又はアリール基を全ケイ素原子数に対し5～100モル%含有することであり、これによって従来の多孔性シリカ薄膜に対して吸湿性が著しく改善され、薄膜の経時による比誘電率の上昇が起こらず、安定化する。アルキル基及び／又はアリール基が5モル%以下であると、薄膜が吸湿性になり、薄膜の比誘電率が経時的に上昇するので好ましくない。逆にこれらの基が100モル%を超えると、所望するような薄膜硬度が得られない。アルキル基及び／又はアリール基の含有量が10～90モル%であると、本発明の効果がより顕著に現れるのでより好ましい。アルキル基及び／又はアリール基として好ましい基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基などが挙げられるが、この

strength between particles are reinforced, and the diameter of a porosity considered to exist among the particles in particles moreover becomes smaller, and it is considered since the diameter distribution of a porosity etc. became narrower as compared with the membrane of the past.

#### [0017]

The 2nd characteristics of the porous silica thin film of this invention are containing an alkyl group and/or 5 to 100 mol % of aryl groups to all silicon atomic numbers in the structure.

A hygroscopic property is remarkably improved by this to the porous silica thin film of the past, and a raise of the dielectric constant by the time of the warp of a thin film takes place and is stable with this.

Since a thin film becomes it water-absorbent that an alkyl group and/or an aryl group are 5 mol % or less and the dielectric constant of a thin film rises time-dependently, it is not desirable.

Conversely, if these groups exceed 100 mol %, thin film hardness which is desired will not be obtained.

Since the effect of this invention shows up more notably that it is 10 to 90 mol % of contents of an alkyl group and/or an aryl group, it is more preferable.

As for a group desirable as an alkyl group and/or an aryl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a phenyl group, etc. are mentioned.

中でメチル基が特に好ましい。次に本発明の多孔性シリカ薄膜の製造法のうち、まずシリカ前駆体および該前駆体を含む塗布溶液の製造法について説明するが、本発明は以下の記載に制限されるものではない。

## 【0018】

本発明において用いることができるアルコキシシランの具体的な例として、まず珪素原子上にアルキル基およびフェニル基を有するシランが好適である。例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-

However, a methyl group is especially preferable in this.

Next, it demonstrates the production of the application solution which contains the silica precursor and this precursor first among the productions of the porous silica thin film of this invention.

This invention is not limited to the following publications.

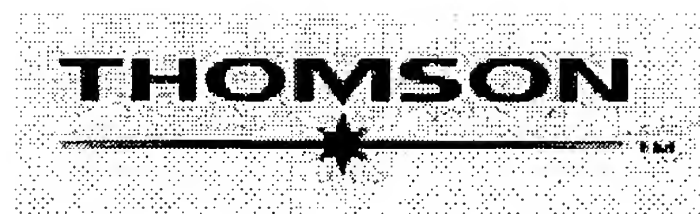
## [0018]

As a detailed example of the alkoxysilane which can be used in this invention, the silane which has an alkyl group and a phenyl group on a silicon atom first is suitable.

For example, a methyl trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, a methyl tri-n-propoxysilane, a methyl tri-iso-propoxysilane, a methyl tri-n-butoxy silane, a methyl tri-sec-butoxy silane, methyl tri-tert-butoxy silane, an ethyltrimethoxysilane, an ethyl triethoxysilane, an ethyl tri-n-propoxysilane, an ethyl tri-iso-propoxysilane, an ethyl tri-n-butoxy silane, an ethyl tri-sec-butoxy silane, an ethyl tri-tert-butoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, a n-propyl tri-n-propoxysilane, a n-propyl tri-iso-propoxysilane, a n-propyl tri-n-butoxy silane, a n-propyl tri-sec-butoxy silane, a n-propyl tri-tert-butoxy silane, an i-propyl trimethoxysilane, an i-propyl triethoxysilane, an i-propyl tri-n-propoxysilane, an i-propyl tri-iso-propoxysilane, an i-propyl tri-n-butoxy silane, an i-propyl tri-sec-butoxy silane, an i-propyl tri-tert-butoxy silane, n-butyl trimethoxysilane, n-butyl triethoxysilane, n-

シラン、n-プロピルトリーi  
so-プロポキシシラン、n-  
プロピルトリーn-ブトキシシ  
ラン、n-プロピルトリーse  
c-ブトキシシラン、n-プロ  
ピルトリーtert-ブトキシ  
シラン、i-プロピルトリメト  
キシシラン、i-プロピルトリ  
エトキシシラン、i-プロピル  
トリーn-プロポキシシラン、  
i-プロピルトリーiso-プロ  
ポキシシラン、i-プロピル  
トリーn-ブトキシシラン、i  
-プロピルトリーsec-ブト  
キシシラン、i-プロピルトリ  
-tert-ブトキシシラン、  
n-ブチルトリメトキシシラ  
ン、n-ブチルトリエトキシシ  
ラン、n-ブチルトリーn-ブ  
ロポキシシラン、n-ブチルト  
リーiso-プロポキシシラ  
ン、n-ブチルトリーn-ブト  
キシシラン、n-ブチルトリー  
sec-ブトキシシラン、n-  
ブチルトリーtert-ブトキ  
シシラン、n-ブチルトリフェ  
ノキシシラン、sec-ブチル  
トリメトキシシラン、sec-  
ブチル-i-トリエトキシシラ  
ン、sec-ブチル-トリーn-  
プロポキシシラン、sec-  
ブチル-トリーiso-プロポ  
キシシラン、sec-ブチル-  
トリーn-ブトキシシラン、s  
ec-ブチル-トリーsec-  
ブトキシシラン、sec-ブチ

butyl tri-n- propoxysilane, a n- butyl  
tri-iso-propoxysilane, n- butyl tri-n- butoxy  
silane, a n- butyl tri-sec-butoxy silane, a n- butyl  
tri-tert- butoxy silane, n- butyl triphenoxy silane,  
a sec-butyl trimethoxysilane, a sec-butyl- i-  
triethoxysilane, a sec-butyl-tri-n-propoxysilane,  
a sec-butyl-tri- iso-propoxysilane, a  
sec-butyl-tri-n-butoxy silane, a sec-butyl-tri-  
sec-butoxy silane, a sec-butyl-tri- tert- butoxy  
silane, t- butyl trimethoxysilane, t- butyl  
triethoxysilane, t- butyl tri-n- propoxysilane, a t-  
butyl tri-iso-propoxysilane, t- butyl tri-n- butoxy  
silane, a t- butyl tri-sec-butoxy silane, a t- butyl  
tri-tert- butoxy silane, a phenyl trimethoxysilane,  
a phenyl triethoxysilane, a phenyl tri-n-  
propoxysilane, a phenyl tri-iso-propoxysilane, a  
phenyl tri-n- butoxy silane, a phenyl  
tri-sec-butoxy silane, a phenyl tri-tert- butoxy  
silane, etc. are mentioned.



ルートリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-i-so-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-i-so-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0019】

本発明では上記のアルコキシシラン類以外に、以下のアルコキシシランを混合して用いてもよい。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラ(t-ブトキシ)シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビ

#### [0019]

In addition to the above-mentioned alkoxysilanes, it is sufficient to mix and use the following alkoxysilanes in this invention.

For example, a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a tetra (n- propoxy) silane, a tetra (i- propoxy) silane, a tetra (n- butoxy) silane, a tetra (t- butoxy) silane, a trimethoxysilane, a triethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, bis (trimethoxysilyl) methane, bis (triethoxysilyl) methane, the 1,2-bis (trimethoxysilyl) ethane, the 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane, 1,4-bis (trimethoxysilyl) benzene, 1,4-bis (triethoxysilyl) benzene, etc. are mentioned.



ス（トリエトキシシリル）メタン、1，2－ビス（トリメトキシシリル）エタン、1，2－ビス（トリエトキシシリル）エタン、1，4－ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1，4－ビス（トリエトキシシリル）ベンゼンなどが挙げられる。この中でも特に好ましいのがテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランである。アルコキシシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。

**【0020】**

さらに、得られる多孔性シリカ薄膜を改質するために、ケイ素原子上に2～3個の水素、アルキル基又はアリアル基をもつアルコキシシランを上記のアルコキシシラン類に混合することも可能である。例えば、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランなどが挙げられる。混合する量は、原料のアルコキシシラン類の全モル数のうち80モル%以下となるようにする。80モ

Among these, a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a trimethoxysilane, and a triethoxysilane are especially preferable.

It is good also considering the partial-hydrolysis thing of alkoxysilanes as a raw material.

**[0020]**

Furthermore, in order to modify the porous silica thin film obtained, it can also mix the alkoxysilane which has two to three hydrogen, an alkyl group, or an aryl group on a silicon atom in the above-mentioned alkoxysilanes.

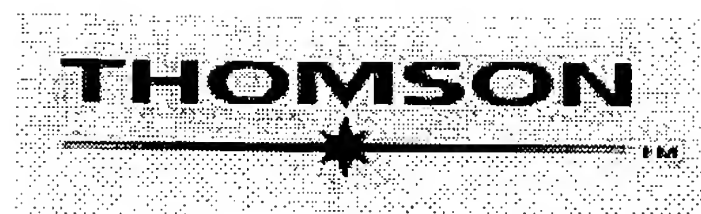
For example, a triethyl methoxysilane, a triethyl ethoxysilane, a tripropyl methoxysilane, a triphenyl methoxysilane, a triphenyl ethoxysilane, a phenyl dimethyl methoxysilane, a phenyl dimethyl ethoxysilane, a diphenyl methyl methoxysilane, a diphenyl methyl ethoxysilane, etc. are mentioned.

The quantity to mix becomes 80 mol % or less of the total number-of-moles of the alkoxysilanes of a raw material.

It may not gelatinize, if it exceeds 80 mol %.

At least 1 type of compound chosen from the above-mentioned compound, the part of this compound or all hydrolyzates, and also hydrolysis and a condensate are also contained





ル%を超えるとゲル化しない場合がある。本発明のアルコキシシランには、上記の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、該化合物の部分または全加水分解物、さらに加水分解・縮合物も含まれる。

in the alkoxysilane of this invention.

#### 【0021】

本発明で好適に用いられる有機ポリマーとしては、後述するような加熱焼成によって塗布膜が多孔性シリカ薄膜に変換する場合に、熱分解温度が低く、かつシリカ前駆体およびシリカとの相溶性が良好な脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライド、さらに糖鎖を主たる構成成分とするポリマーであって、かつ該ポリマーの末端基の少なくとも一つの末端基が、シリカ前駆体との相溶性が良好な炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基およびトリアルキルシリル基で変性されたポリマー群の中から選ばれる。

#### [0021]

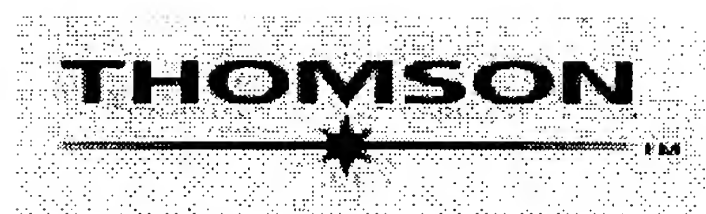
As the organic polymer suitably used by this invention, when a coating film converts into a porous silica thin film by the heat baking processing which is mentioned later, the thermal decomposition temperature is low, and compatibilities with the silica precursor and a silica are the main polymers which it has as a structural component about a good aliphatic polyether, aliphatic polyester, aliphatic polycarbonate, and aliphatic polyanthus hydride and also a sugar chain, comprised such that at least 1 terminal group of the terminal group of the polymer of a parenthesis is chosen from the polymer groups in which the compatibility with the silica precursor modified with a good C1-8 linear, a branched and annular alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and the trialkylsilyl group.

#### 【0022】

ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよいし、これらのポリマーの構成単位であるモ

#### [0022]

A 1 type may also use 2 or more types together, and a polymer may use the copolymer of the monomers which are the structural units of



ノマーどうしの共重合体やブロック共重合体、その他の任意のモノマーとポリマーとの共重合体を用いてもよい。さらに、有機ポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。また、本発明の末端基はシリカ前駆体との相溶性が特に良好なので、ポリマー形態として分岐ポリマーのほうが分子内により多くの末端基を有することが可能になり好ましい。このような場合、分岐部分はグリセロール、エリスリトール、エリシロース、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうち少なくとも3つと有機ポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つと有機ポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。

#### 【0023】

糖鎖の具体的な例としては、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、

these polymers, and a block copolymer and the copolymer of other monomers and polymers as desired.

Furthermore, the principal chain of an organic polymer is the range which does not impair the effect of this invention, and may contain the polymer chain which has repeating units as desired except for the above.

Moreover, the terminal group of this invention is since it is good specially it is compatible in the silica precursor, the branched-polymer way has in the molecule more many terminal groups now and is desirable as polymer form.

In such a case, as for the branch part, it is desirable that they are the structure which at least 3 of the hydroxyl groups contained in the sugar chain represented by a glycerol, an erythritol, an erythrose, a pentaerythritol, pentitol, the pentose, the hexitol, the hexose, the heptose, etc. and an organic polymer chain connected, and/or the structure which at least three and an organic polymer chain connected among the hydroxyl groups and carboxyl groups which are contained in a hydroxyl acid.

#### [0023]

As a detailed example of a sugar chain, a glycerol, an erythritol, sorbitol, a mannitol, a xylitol, a threitol, a maltitol, the arabitol, lactitol, an adonitol, a cellobitol, the glucose, the fructose, the sucrose, a lactose, the mannose, the galactose, an erythrose, the xylulose, an



セロビトール、グルコース、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、ガラクトース、エリスロース、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトースなどが挙げられる。ヒドロキシ酸の具体的な例としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルクロン酸、グルコヘプトン酸、グルコオクタン酸、スレオニン酸、サッカリン酸、ガラクトン酸、ガラクトール酸、ガラクトン酸、グリセリン酸、ヒドロキシコハク酸などが挙げられる。

#### 【0024】

本発明の脂肪族ポリエーテルの例として、主鎖がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソブチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパン、さらにポリエチレンポリプロピレングリコールブロックコポリマーなどのアルキレングリコール類を挙げることができる。また、そのすくなくとも一つの末端がアルキルエーテル、アルキルエ

allulose, the ribose, sorbose, the xylose, the arabinose, the isomaltose, a dextrose, the gluco heptose, etc. are mentioned.

As a detailed example of a hydroxyl acid, a citric acid, malic acid, tartaric acid, gluconic acid, glucuronic acid, a gluco heptonic acid, gluco octanoic acid, a threonine acid, the saccharic acid, a galactonic acid, the galactaric acid, the galacturonic acid, the glyceric acid, hydroxysuccinic acid, etc. are mentioned.

#### [0024]

As an example of the aliphatic polyether of this invention, a principal chain can mention the alkylene glycols, such as polyethyleneglycol, polypropylene glycol, polyisobutylene glycol, polytrimethylene glycol, the polytetramethylene glycol, polypenta methylene glycol, polyhexamethylene glycol, a poly dioxolane, a poly dioxepane, and also a polyethylene polypropylene glycol block copolymer.

Moreover, that in which the at least one terminal modified by alkyl ether, an alkylester, the alkylamide, an alkyl carbonate, urethane, and a trialkylsilyl is mentioned.

The group of ether, ester, an amido, and a carbonate may be carrying out the direct chemical bond to the repeating unit of the

ステル、アルキルアミド、アルキルカーボネート、ウレタン、トリアルキルシリルで変性されたものが挙げられる。エーテル、エステル、アミド、カーボネートのグループはポリマー末端の繰り返し単位と直接化学結合していてもいいし、有機基を介して結合していても構わない。

## 【0025】

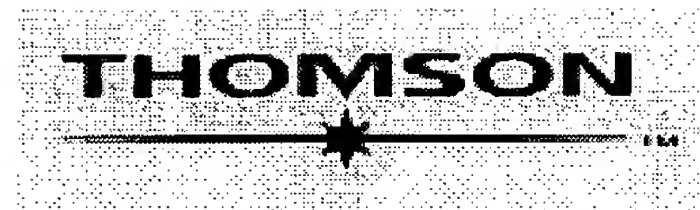
脂肪族ポリエーテルの末端基をエーテル化した例としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端を例えばメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、グリシジルエーテルなどでエーテルとしたものが挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリイソブチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールジメチルエーテル、グリセリンポリエチレングリコールトリメ

polymer terminal, and even if it has connected together through an organic group, it does not care about it.

## [0025]

As an example which etherified the terminal group of an aliphatic polyether, one used at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols as ether by a methyl ether, ethyl ether, propylether, a glycidyl ether, etc. is mentioned, they are polyethyleneglycol monomethyl ether and a polyethyleneglycol dimethyl ether specifically, for example, a polypropylene glycol dimethyl ether, a polyisobutylene glycol-di methyl ether, the polyethyleneglycol diethyl ether, a polyethyleneglycol momoethyl ether, polyethyleneglycol dibutyl ether, a polyethyleneglycol monobutyl ether, a polyethyleneglycol diglycidyl ether, a polyethylene polypropylene glycol dimethyl ether, glycerol polyethyleneglycol trimethyl ether, pentaerythritol polyethyleneglycol tetramethyl ether, pentitol polyethyleneglycol pentamethyl ether, sorbitol polyethyleneglycol hexamethyl ether, etc. are used especially preferable.





チルエーテル、ペンタエリスリ  
トールポリエチレングリコール  
テトラメチルエーテル、ペンチ  
トールポリエチレングリコール  
ペンタメチルエーテル、ソルビ  
トールポリエチレングリコール  
ヘキサメチルエーテルなどが特  
に好ましく用いられる。

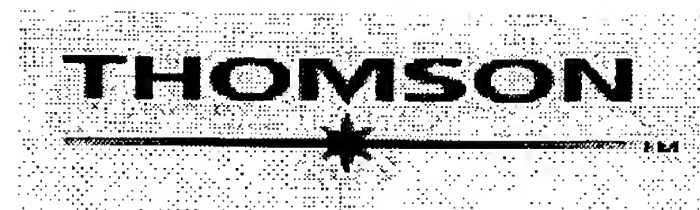
#### 【0026】

末端にエステル基を持つ脂肪族  
ポリエーテル類としては、上記  
アルキレングリコール類の少な  
くとも一つの末端を例えば、酢  
酸エステル、プロピオン酸エス  
テル、アクリル酸エステル、メ  
タクリル酸エステル、安息香酸  
エステルとしたものなどが挙げ  
られる。また、アルキレングリ  
コール類の末端をカルボキシメ  
チルエーテル化し、この末端の  
カルボキシル基をアルキルエス  
テル化したものも好適に用いら  
れる。具体的には例えば、ポリ  
エチレングリコールモノ酢酸エ  
ステル、ポリエチレングリコー  
ルジ酢酸エステル、ポリプロピ  
レングリコールモノ酢酸エステ  
ル、ポリプロピレングリコール  
ジ酢酸エステル、ポリエチレン  
グリコールジ安息香酸エステ  
ル、ポリエチレングリコールジ  
アクリル酸エステル、ポリエチ  
レングリコールモノメタクリル  
酸エステル、ポリエチレングリ  
コールジメタクリル酸エステ

#### [0026]

As aliphatic polyethers which have ester group  
in the terminal, one made at least 1 terminal of  
the above-mentioned alkylene glycols an  
acetate ester, propionic-acid ester, acrylate, a  
methacrylic ester, and benzoate is mentioned.  
Moreover, it forms the terminal of the alkylene  
glycols into a carboxy methyl ether, one  
alkylester-ized the carboxyl group of this  
terminal is also used suitably.

They are a polyethyleneglycol mono acetate  
ester and a polyethylene glycol di-acetate  
specifically, for example, a polypropylene glycol  
mono acetate ester, a polypropylene glycol  
di-acetate, polyethylene glycol-di benzoate,  
polyethyleneglycol di-acrylic-acid ester, a  
polyethyleneglycol mono methacrylic ester,  
polyethyleneglycol dimethacrylic-acid ester,  
polyethyleneglycol bis carboxymethyl ether  
dimethyl ester, polypropylene glycol bis  
carboxymethyl ether dimethyl ester, a glycerol  
polyethyleneglycol tri acetate ester, a  
pentaerythritol polyethyleneglycol tetra acetate  
ester, a pentitol polyethyleneglycol penta  
acetate ester, a sorbitol polyethyleneglycol hexa  
acetate ester, etc. are mentioned as a desirable  
example.



ル、ポリエチレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、ポリプロピレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、グリセリンポリエチレングリコールトリ酢酸エステル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタ酢酸エステル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサ酢酸エステルなどが好ましい例として挙げられる。

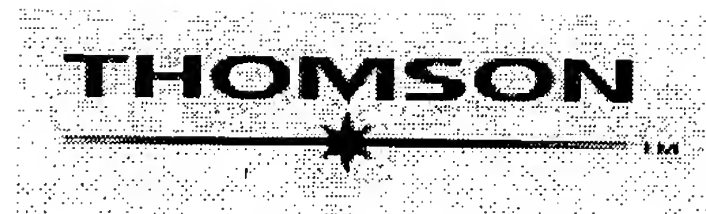
#### 【0027】

末端にアミド基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、上記のアルキレングリコール類の少なくとも一つの末端をカルボキシメチルエーテル化し、そのあとでアミド化する方法、ヒドロキシ末端をアミノ基変性したあとにアミド化する方法、などが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジメチルアミド)、ポリプロピレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジメチルアミド)、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジエチルアミド)、グリセリンポリエチレングリコールトリカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペン

#### [0027]

As aliphatic polyethers which have an amide group in the terminal, it forms at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols into a carboxy methyl ether, the method of amidating, after carrying out amino-group modification of the method and hydroxy terminal which it amidates after it etc. is mentioned, specifically, it is polyethyleneglycol bis (carboxymethyl ether dimethyl amido), polypropylene glycol bis (carboxymethyl ether dimethyl amido), polyethyleneglycol bis (carboxymethyl ether diethyl amido), glycerol polyethyleneglycol tri carboxymethyl ether dimethyl amido, pentaerythritol polyethyleneglycol tetra carboxymethyl ether dimethyl amido, a pentitol polyethyleneglycol penta carboxymethyl ether dimethyl amido, a sorbitol polyethyleneglycol hexa carboxymethyl ether dimethyl amido, etc. are used suitably.





タエリスリトールポリエチレン  
グリコールテトラカルボキシメ  
チルエーテルジメチルアミド、  
ペンチトールポリエチレングリ  
コールペンタカルボキシメチル  
エーテルジメチルアミド、ソル  
ビトールポリエチレングリコー  
ルヘキサカルボキシメチルエー  
テルジメチルアミドなどが好適  
に用いられる。

## 【0028】

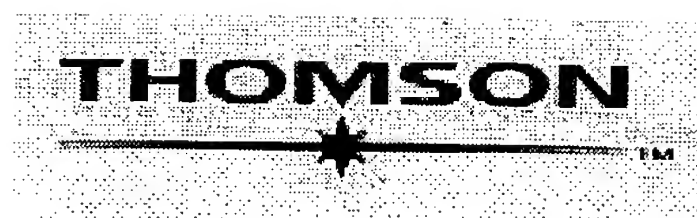
末端にアルキルカーボネート基  
を持つ脂肪族ポリエーテル類と  
しては、例えば上記アルキレン  
グリコール類の少なくとも一つ  
の末端に、ホルミルエステル基  
をつける方法が挙げられ、具体  
的には、ビスメトキシカルボニ  
ルオキシポリエチレングリコー  
ル、ビスエトキシカルボニルオ  
キシポリエチレングリコール、  
ビスエトキシカルボニルオキシ  
ポリプロピレングリコール、ビ  
ス*tert*-ブトキシカルボニルオ  
キシポリエチレングリコー  
ルなどが挙げられる。さらに末  
端にウレタン基やトリアルキル  
シリル基で変性した脂肪族ポリ  
エーテル類も使用することがで  
きる。トリアルキルシリル変性  
ではトリメチルシリル変性が特  
に好ましく、これはトリメチル  
クロロシランやトリメチルクロ  
ロシリルアセトアミドまたはヘ  
キサメチルジシラザンなどによ

## [0028]

As aliphatic polyethers which have an alkyl carbonate group in the terminal, the method of attaching formyl ester group to at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols is mentioned, for example, specifically, bis methoxy carbonyloxy polyethyleneglycol, bis ethoxycarbonyl oxy polyethyleneglycol, bis ethoxycarbonyl oxy polypropylene glycol, bis *tert*-butoxy carbonyloxy polyethyleneglycol, etc. are mentioned.

Furthermore, it can use the aliphatic polyethers which modified with the urethane group or the trialkylsilyl group for the terminal.

In trialkylsilyl modification, trimethyl-silyl modification is especially preferable and this can modify by the trimethylchlorosilane, a trimethyl chloro silyl acetamide or a hexamethyldisilazane, etc.



って変性できる。

### 【0029】

脂肪族ポリエステル为例として、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラクトンの開環重合物、およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等のジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物、ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物であって、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げる  
ことができる。

### 【0030】

脂肪族ポリカーボネートの例としては、主鎖部分としてポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げる  
ことができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエー

### [0029]

As an example of aliphatic polyester, they are the polycondensate of dicarboxylic acid, such as the polycondensate of hydroxycarboxylic acid, such as a poly glycolide, a polycaprolactone, and a poly pivalolactone, the ring-opening polymer of lactone and a polyethylene oxalate, a polyethylene succinate, a polyethylene adipate, a polyethylene sebacate, a polypropylene adipate, and the polyoxy diethylene adipate, and the alkylene glycol, and the ring-opening copolymer of epoxide and an acid anhydride, comprised such that it can mention one modified with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group to at least 1 terminal of this polymer.

### [0030]

As an example of an aliphatic polycarbonate, it can mention polycarbonates, such as a polyethylene carbonate, a polypropylene carbonate, a polypenta methylene carbonate, and a polyhexamethylene carbonate, as principal chain part, and can mention one modified at least 1 terminal of this polymer with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the

テル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げる事ができる。

## 【0031】

脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、主鎖部分としてポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物をあげることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げる事ができる。

## 【0032】

有機ポリマーの分子量は数平均で100から100万であることが好ましい。分子量が100未満であると、有機ポリマーが後述するシリカ／有機ポリマー複合体から除去されるのが速すぎて、所望するような空孔率を持った多孔性シリカ薄膜が得られないし、有機ポリマー分子量が100万を超えると、今度は

urethane group, and also the trialkylsilyl group.

## [0031]

As an example of an aliphatic polyanthus hydride, it can mention the polycondensate of dicarboxylic acid, such as a poly malonyl oxide, a poly adipoyl oxide, a poly pimeloyl oxide, a poly suberoyl oxide, a poly azelaoyl oxide, and a poly sebacoyl oxide, as principal chain part, and can mention one modified at least 1 terminal of this polymer with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group.

## [0032]

As for the molecular weight of an organic polymer, it is desirable that it is 1 million from 100 in a number average.

If a porous silica thin film with a porosity it is too quick removing from the silica / organic polymer composite body which an organic polymer mentions later as molecular weight is less than 100, and is desired is not obtained and organic polymer molecular weight exceeds 1 million, the speed from which an organic polymer is

有機ポリマーが除去される速度が遅すぎて、有機ポリマーが残存するので好ましくない。特に、より好ましい有機ポリマーの分子量は200～5万であり、この場合には、所望するような高い空孔率を持った多孔性シリカ薄膜がきわめて容易に得られる。ここで注目すべきことは、多孔性シリカ薄膜の空孔の大きさは、有機ポリマーの分子量にはあまり依存せずに、きわめて小さくかつ均一なことである。これは高CMP耐性を発現するためにきわめて重要である。

**【0033】**

本発明における有機ポリマーの添加量は、アルコキシシラン類1重量部に対し $10^{-2}$ ～100重量部、好ましくは $10^{-1}$ ～10重量部である。有機ポリマーの添加量が $10^{-2}$ 重量部より少なくても、100重量部より多くても、多孔体の特性が現れず実用性に乏しい。

**【0034】**

本発明の多孔性シリカ薄膜の原料であるアルコキシシランの加水分解には水が必要である。アルコキシシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添

removed is too slow shortly, and since an organic polymer remains, it is not desirable.

Particularly the molecular weight of a more preferable organic polymer is 200-50,000.

In this case, a porous silica thin film with a high porosity which is desired is obtained very easily. What should be observed here seldom depends for the size of the porosity of a porous silica thin film on the molecular weight of an organic polymer, but is a thing uniform very small.

Since high CMP resistance is expressed, this is very important.

**[0033]**

The additional amount of the organic polymer in this invention is  $10^{-2}$ -100 weight parts to 1 weight-part of alkoxysilanes, preferably it is  $10^{-1}$ -10 weight parts.

Even if there are more additional amounts of an organic polymer at least than  $10^{-2}$  weight part than 100 weight-parts, the property of a porous substance does not appear but it is lacking in practicability.

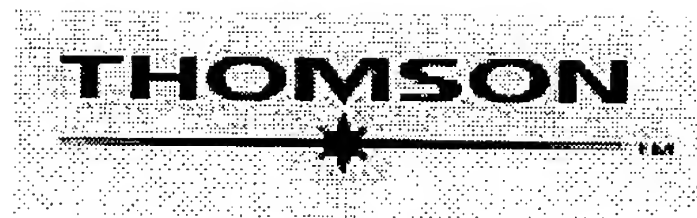
**[0034]**

Water is necessary for hydrolysis of the alkoxysilane which is the raw material of the porous silica thin film of this invention.

As for adding of the water with respect to an alkoxysilane, it is common to add as alcohol with the liquid or an aqueous solution.

However, it is sufficient to add in the form of water vapor.





加を急激に行うと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間をかける、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加する、などの手法が単独または組み合わせて用いられる。

**【0035】**

アルコキシシランは水の存在下、加水分解してシラノールになり、次にシラノール基間の縮合反応によりシロキサン結合を有するオリゴマー状のシリカ前駆体へと生長する。このようにあらかじめアルコキシシランをオリゴマー状にしておくほうが、後述するように、(1) 薄膜製造用の塗布液の粘度が適度になるので、塗膜の保形性が確保でき膜厚を均一にできる、(2) さらにシリカ前駆体がゲル化する場合に、シリカ骨格の形成がマイルドに起こるので、膜収縮が起こり難く、より好ましい。

**【0036】**

また、塗布溶液には、オリゴマー状のシリカ前駆体と有機ポリマー以外に、アルコキシシランの加水分解によって副生してくるアルコールと、その次の縮合反応における副生成物である水

If adding of water is performed rapidly, since hydrolysis and condensation are too quick and may produce precipitation depending on the kind of alkoxysilane, it spends sufficient time for adding of water, in order to make it homogenize, it lets solvent, such as alcohol, exist together. It is low temperature and the procedure of adding is used individually or in combination.

**[0035]**

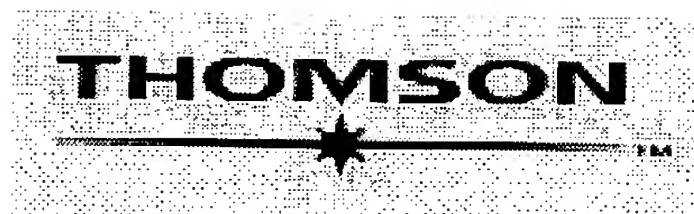
It hydrolyzes an alkoxysilane in the presence of water, and it becomes a silanol, next, it grows to the silica precursor of the form of an oligomer which has a siloxane bond by the condensing reaction between silanol groups.

Thus, the way which makes the alkoxysilane the form of an oligomer beforehand mentions later, (1) The viscosity of the applied liquid for thin film manufacture goes up moderately, therefore, it can secure the preservation of a coating film and can make film thickness uniform, (2) When the silica precursor moreover gelatinizes, formation of a silica skeleton takes place mildly, therefore, membrane contraction cannot take place, it is more preferable.

**[0036]**

Moreover, in an application solution, the oligomer-form silica precursor, the alcohol which it byproduces by hydrolysis of an alkoxysilane in addition to an organic polymer, and the water which is a by-product in the next condensing reaction contain as solvent.





とが溶媒として含有されるが、水の含有量はシリカ前駆体に対する重量比 (WR) として  $0.1 \leq WR \leq 1.0$  でなければならない。WR が  $0.1$  未満であると、塗膜の基板上での展延性が悪化する。逆に WR が  $1.0$  を超えると、シリカ前駆体が溶液中から析出し、溶液が不均一になるので好ましくない。より好ましい WR の範囲は  $0.1 \leq WR \leq 5$  である。また、水の含有量はアルコールの含有量よりも多くなければならない。この関係が逆転すると、最終製品である多孔性シリカ薄膜の機械強度が低下し、CMP 耐性を失ってしまう。

#### 【0037】

本発明で用いられるアルコールとしては、本発明のアルコキシシランの加水分解によって副成されるアルコール以外に、溶媒として後で別に加えるようなアルコールも含まれる。このアルコールの具体的な例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコールに加え、エチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリンなどの多価アルコールも含

However, the content of water must be 0.01 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO WR IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 10 as a weight ratio (WR) with respect to the silica precursor.

The malleability on the base plate of a coating film aggravates that WR is less than 0.01.

Conversely, if WR exceeds 10, the silica precursor will precipitate out of a solution, since a solution becomes non-uniform, it is not desirable.

The more preferable range of WR is 0.1 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO WR IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 5.

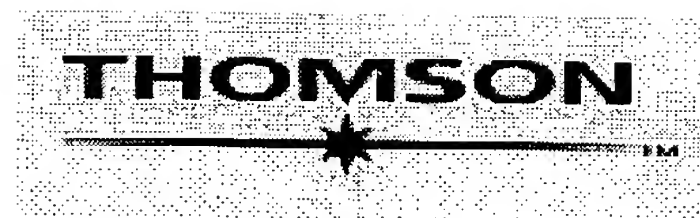
Moreover, if the content of water is fewer than the content of alcohol, it will not become.

If this relationship is rotated reversely, the mechanical strength of the porous silica thin film which is a final product will fall, and it will lose CMP resistance.

#### [0037]

Alcohol which is independently added as solvent later as alcohol used by this invention in addition to the alcohol by-produced by hydrolysis of the alkoxysilane of this invention is also contained.

In addition to alcohol, such as methanol, ethanol, a propanol, a butanol, pentanol, a hexanol, and benzyl alcohol, as a detailed example of this alcohol, polyhydric alcohols, such as an ethylene glycol, a propylene glycol, and glycerol, are also contained.



まれる。

**【0038】**

塗布溶液中の水とアルコールの量を制御する方法として、たとえば、水とアルコールとを直接留去する方法、シリカ前駆体および有機ポリマーに対しては溶解性に乏しく、水およびアルコールに対しては溶解性が良好であるような溶媒を用いるか、または逆の性質を持つ溶媒を使って、水とアルコールとを抽出する方法などが挙げられるが、この中で留去法が簡便かつアルコールと水の量を制御しやすいので好適である。水およびアルコールの留去は大気圧下または減圧下、いずれでも可能であるが、常圧であると留去温度が一般的に高くなり、留去中にシリカ前駆体が固化する恐れがあるので、減圧下で留去するのが好ましい。好適な留去温度は0～100℃、より好ましくは5～40℃の範囲である。上述の方法において、有機ポリマーは水とアルコールの量を制御する前に添加してもよく、水とアルコールの量を制御した後に添加してもよい。上記以外にも水とアルコールの量を制御する方法として、直接水を添加する方法も含まれる。

**【0039】****[0038]**

As method of controlling the water in an application solution, and the quantity of alcohol, to the method, the silica precursor, and the organic polymer which distil water and alcohol directly, it is lacking in solubility and the method of extracting water and alcohol using the solvent which has a reverse characteristic using solvent whose solubility is good to water and alcohol etc. is mentioned.

However, since the distilling method tends to control the quantity of simple and alcohol, and water in this, it is suitable.

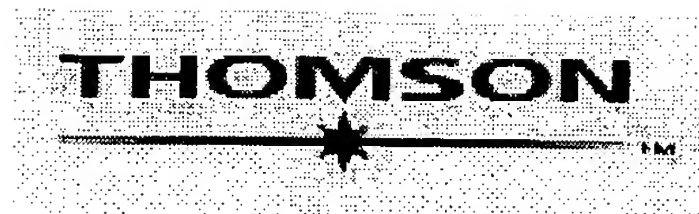
Although the bottom of atmospheric pressure or under reduced pressure, and either can carry out a distillation of water and alcohol, generally distillation temperature becomes higher that it is a normal pressure, a possibility that the silica precursor may solidify exists during a distillation, therefore, distilling under reduced pressure is desirable.

Suitable distillation temperature is 0 - 100 degrees C, more preferably, it is the range of 5 - 40 degrees C.

In the above-mentioned method, before an organic polymer controls the quantity of water and alcohol, it is sufficient to add it, it is sufficient to add, after controlling the quantity of water and alcohol.

The method of adding direct water is also included as method of controlling the quantity of water and alcohol besides the above.

**[0039]**



ここで得られた塗布溶液は塗布液としてそのまま使用できるので、他の溶媒は必ずしも必須ではないが、シリカ前駆体、有機ポリマーおよび水とアルコールのすべてを溶解するものであれば特に限定することなく用いることが可能である。用いられる溶媒の例としては、上述したようなアルコールのほかに、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N, N'-ジホルミルピペラジン、N, N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類；γ-ブチロラクトンなど

It can use the application solution obtained here as it is as an applied liquid, therefore, the other solvent is not necessarily indispensable.

However, it can use, without limiting, particularly if all the silica precursor, organic polymers and the water, and alcohol are dissolved.

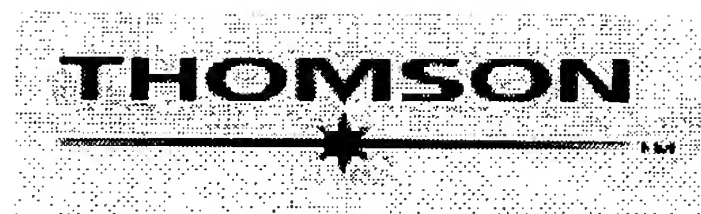
As an example of the solvent used, it is ester, such as the ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, an ethyl lactate, an ethylene-glycol-monomethyl-ether acetate, an ethylene-glycol diacetate, a propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, diethyl carbonate, an ethylene carbonate, and a propylene carbonate, besides above-mentioned alcohol.;

Amides, such as formamide, N-methyl formamide, N-ethyl formamide, a N,N-dimethylformamide, N,N-diethyl formamide, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide, a N,N-dimethylacetamide, a N,N-diethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, N-formyl morpholine, N-acetyl morpholine, N-formyl piperidine, N-acetyl piperidine, N-formyl pyrrolidine, N-acetyl pyrrolidine, N,N'-diphormyl piperazine, and N,N'- diacetyl piperazine;

Ureas, such as lactone, such as a (gamma)-butyrolactone, a tetramethyl urea, and a N,N'-dimethyl imidazolidinone;

These etc. are mentioned.

It is sufficient to use these as independence or a mixture.



のラクトン類、テトラメチルウレア、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類；などが挙げられる。これらは、単独、または混合物として用いても良い。

**【0040】**

その他、所望であれば、たとえば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、塗布溶液に添加することも可能である。本発明においては、さらに塗布液のpHが5～7.5でなければならない。より好ましいpHは5～7である。pHが5未満であると、最終製品である多孔性シリカ薄膜の機械強度が十分に発現されなくなり好ましくない。逆にpHが7.5を超えると、塗布液中のシリカ前駆体の縮合が加速化されるために溶液粘度が極端に上昇してまい、塗布直後の膜厚に凸凹が生じるので好ましくない。pHを調整する目的で有機酸、無機酸、有機塩基または無機塩基を添加してもかまわない。

**【0041】**

以下、本発明の塗布液による成膜方法について、より詳細に説明するが、本発明は以下の記載

**[0040]**

In addition to this, if desired, for example, it can also add additives as desired, such as a stabilizer for the adherence improving agent for raising the photocatalyst generating agent for photosensitive providing, and adhesiveness with a base plate, and saving for a long time, to an application solution.

Moreover in this invention, you must be pH5-7.5 of an applied liquid.

More preferable pH is 5-7.

The mechanical strength of the porous silica thin film which is a final product as it is under a pH5 stops fully expressing, and is not desirable. Conversely, since condensation of the silica precursor in an applied liquid is accelerated and a unevenness will occur in the film thickness immediately after an application in which the solution viscosity will not rise extremely if pH7.5 is exceeded, it is not desirable.

It is sufficient to add an organic acid, the inorganic acid, an organic base, or an inorganic base in order to adjust pH.

**[0041]**

Hereafter, it demonstrates the film-forming method by the applied liquid of this invention in detail.



に限定されるものではない。なお、本発明においては、塗布溶液を用いて塗膜を形成した後、その塗膜に包含されるシリカ前駆体を縮合反応させることをゲル化という。まず本発明の塗布溶液を用いて、得られた塗膜中のシリカ前駆体をゲル化させることによって、シリカと有機ポリマーとの2成分からなるシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を得る方法について説明する。

#### 【0042】

本発明において、薄膜の形成は基板上に、上記の方法によって得られた塗布溶液混合物を塗布することによって行う。膜形成方法としては、流延、浸漬、スピンコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用絶縁層の製造に用いるにはスピンコートが好適である。薄膜の厚さは塗布溶液の粘度や回転速度を変えることによって、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲で制御できる。 $100 \mu\text{m}$ より厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で用いられる。

This invention is not limited to the following publications.

In addition, in this invention, after forming a coating film using an application solution, it is called gelling to carry out the condensing reaction of the silica precursor included by the coating film.

By gelatinizing the silica precursor in the obtained coating film using the application solution of this invention first demonstrates the method to obtain the silica / organic polymer composite-body thin film which is made up of two component of a silica and an organic polymer.

#### [0042]

In this invention, it performs formation of a thin film by applying the application solution mixture obtained by the above-mentioned method on a base plate.

As a membrane formation method, it can carry out by the method of common knowledge, such as spread, an immersion, and spin coat.

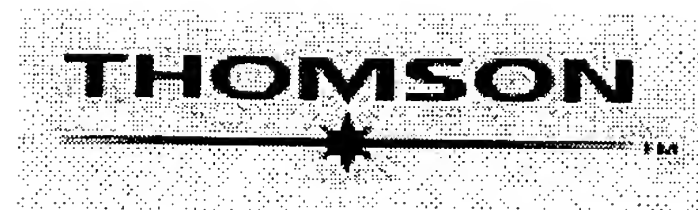
However, spin coat is suitable to use for manufacture of the insulating layer for multilayer-interconnection structures of a semiconductor element.

By changing the viscosity and rotating speed of an application solution, the thickness of a thin film is controllable in 0.1 micrometer - 100 micrometer.

If thicker than 100 micrometer, a crack may occur.

As an insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element, it is ordinarily used in





0.5 micrometer - 5 micrometer.

【0043】

基板としては、シリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムヒ素、インジウムアンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマーからなる薄膜を用いることができる。

【0044】

シリカ前駆体のゲル化温度は、特に限定されないが、通常は0～300℃、好ましくは60～300℃の範囲で行う。より好ましい温度範囲は60～200℃である。温度が0℃よりも

[0043]

Things are also made using compound-semiconductor base plates, such as semiconductor substrates, such as silicon and germanium, a gallium arsenide, and an indium antimonide, etc. as a base plate.

It can also use, after forming the thin film of the other matter in these surfaces.

In this case, as a thin film, they are aluminum, titanium, chrome, and nickel, to everything but metals, such as copper, silver, a tantalum, tungsten, osmium, platinum, and gold

Silicon dioxide, fluorinated glass, and phosphorus glass, boron-phosphorus glass, borosilicate glass, a polycrystalline silicon, an alumina, a titania, zirconia, inorganic compound, such as a silicon nitride, a titanium nitride, a tantalum nitride, boron nitride, and hydrogenation silsesquioxane, methyl silsesquioxane, amorphous carbon, fluorinated amorphous carbon, a polyimide, in addition, it can use the thin film which is made up of organic polymers as desired.

[0044]

Although the setting temperature in particular of the silica precursor is not limited, preferably it usually performs it in 60 - 300 degrees C 0 - 300 degrees C.

A more preferable temperature range is 60 - 200 degrees C.



低いと反応速度が小さく、シリカ前駆体がゲル化するのに多大の時間を要し、逆に300℃よりも高いと巨大なボイドが生成しやすく、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する。ゲル化反応に要する時間は、熱処理温度、触媒添加量や溶媒種および量によっても異なるが、通常数分間から数日間の範囲である。

#### 【0045】

本発明で使用する有機ポリマーは、前述したようにシリカ前駆体およびシリカとの親和性が良好なものであって、その役割は重要である。その理由は、両者の親和性が良好であると、シリカ前駆体とポリマー間での相分離が抑制され、その後の工程で有機ポリマーがシリカから抜き去られて多孔体が形成される場合に大きなボイドがなく、多孔性薄膜のヤングモジュラスや硬度が高くなるからである。このようにして得られたシリカ／有機ポリマー複合体は、その薄膜の表面は極めて均一であり、かつ誘電率が低く、厚膜形成性があるので、このままで配線の絶縁部分として用いることもできるし、薄膜以外の用途、たとえば光学的膜や構造材料、フィルム

When temperature is lower than 0 degree C, reaction rate is small, and it requires great time for the silica precursor gelatinizing, conversely, if higher than 300 degrees C, it will be easy to form a huge void and the homogeneity of a silica / organic polymer composite-body thin film will fall.

Necessary time changes for gelling reaction also with the heat processing temperature, a catalyst additional amount, or solvent kinds and quantity.

Usually, it is the range of several minutes to several days.

#### [0045]

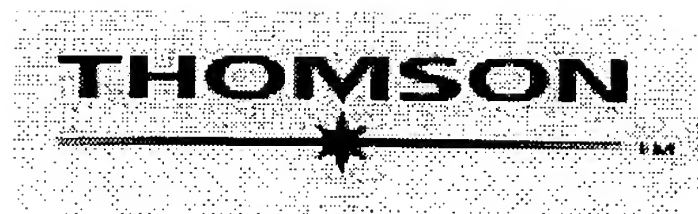
The organic polymer which it uses by this invention has good affinity with the silica precursor and a silica, as mentioned above, comprised such that the role is important.

The phase separation between the silica precursor and a polymer is controlled as both affinity of the reason is good, it is because there is no major void and the young modulus and hardness of a porous thin film become higher, when an organic polymer is extracted from a silica in a subsequent process and a porous substance is formed.

Thus, the surface of the thin film of the obtained silica / organic polymer composite body is very uniform.

And a dielectric constant is low and there exists a thick-film formation, therefore, as it is, it can also use as insulated part of wiring.

It can also use it as applications except for a thin film, for example, an optical membrane and a structural material, a film, a coating material,



ム、コーティング材などとして etc.  
使用することも可能である。

**【0046】**

しかし、LSI多層配線の絶縁物としてさらに誘電率の低い材料を得ることを目的として、多孔性シリカ薄膜に変換することが好ましい。シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から多孔性シリカ膜への変換は、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去することによって行う。この時に、シリカのゲル化反応が十分に進行していれば、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜中の有機ポリマーが占有していた領域が、多孔性シリカ薄膜中の空孔としてつぶれずに残る。その結果、空隙率が高く、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜を得ることができる。

**【0047】**

有機ポリマーを除去する方法としては、加熱、プラズマ処理、溶媒抽出などが挙げられるが、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能であるという観点からは、加熱がもっとも好ましい。この場合、加熱温度は用いる有機ポリマーの種類に依存し、薄膜状態で単に蒸散除去されるもの、有機ポリマー分解を伴って焼成除去され

**[0046]**

However, it is desirable to convert into a porous silica thin film for the purpose of obtaining the material as an insulator of a LSI multilayer interconnection a dielectric constant is still lower.

It performs the conversion on a porous silica membrane from a silica / organic polymer composite-body thin film by removing an organic polymer from a silica / organic polymer composite-body thin film.

At this time, if the gelling reaction of a silica is fully advancing, the region which the organic polymer in a silica / organic polymer composite-body thin film occupied will remain, without being crushed as a porosity in a porous silica thin film.

As a result, a porosity is high and it can obtain the low porous silica thin film of a dielectric constant.

**[0047]**

Heat, a plasma processing, a solvent extraction, etc. are mentioned as method of removing an organic polymer.

However, from a viewpoint that it can implement easily in the present semiconductor-element manufacture process, heat is the most desirable.

In this case, heating temperature has that by which transpiration elimination is only made by a thin film condition, one by which baking processing elimination is made with an organic

るもの、およびその混合した場合があるが、通常の加熱温度は300～450℃、好ましくは350～400℃の範囲である。300℃よりも低いと有機ポリマーの除去が不十分で、有機物の不純物が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。逆に450℃よりも高い温度で処理することは、有機ポリマーの除去の点では好ましいが、半導体製造プロセスで用いるのは極めて困難である。

**【0048】**

加熱時間は10秒～24時間の範囲で行うことが好ましい。10秒より少ないと有機ポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として有機物が残存し、誘電率が低くならない。また、通常熱分解や蒸散は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の加熱はあまり意味をなさない。加熱は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。空気または酸素ガスを混入させたりするといった酸化性雰囲気下で行うことも可能であるが、この場合には該酸化性ガスの濃度

polymer degradation, and that case where it mixes, depending on the kind of organic polymer to be used.

However, preferably the range of 300 - 450 degrees C of the usual heating temperature is 350 - 400 degrees C.

If lower than 300 degrees C, elimination of an organic polymer is inadequate, and in order that the impurity of an organic substance may remain, there exist danger of the low porous silica thin film of a dielectric constant not being obtained.

Conversely, it is desirable to treat at temperature higher than 450 degrees C in respect of elimination of an organic polymer.

However, it is very difficult to use in a semiconductor manufacture process.

**[0048]**

As for a heat time, it is desirable to carry out in 10 second-24 hours.

Since transpiration or a degradation of an organic polymer will not advance enough if fewer than 10 seconds, an organic substance remains as an impurity in the porous silica thin film obtained, and a dielectric constant does not become low.

Moreover, it ordinarily completes thermal decomposition and transpiration within 24 hours, therefore, heat of a more than this long time seldom makes an implication.

It is desirable to perform heat by inert atmospheres, such as nitrogen, argon, and helium.

Although it can also carry out by the oxidative atmosphere of mixing air or oxygen gas, it is



を、シリカ前駆体がゲル化する前に有機ポリマーが実質的に分解しないような濃度に制御することが好ましい。また、雰囲気中にアンモニア、水素などを存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって多孔性シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

#### 【0049】

以上、本発明のシリカ前駆体／有機ポリマー複合体薄膜から、比誘電率が十分に低くて安定で、表面平滑性に優れてかつ機械強度が高く、CMP耐性が十分なLSI用の多層配線用絶縁膜が成膜できる。本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、たとえば光学的膜や触媒担体をはじめとして断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーキング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

#### 【0050】

#### 【発明の実施の形態】

desirable to control concentration of this oxidizing gas in this case to concentration which an organic polymer does not degrade substantially before the silica precursor gelatinizes.

Moreover, it lets ammonia, hydrogen, etc. exist in atmosphere.

It reduces the hygroscopic property of a porous silica thin film by deactivating the silanol group which remains in a silica.

It can also control a raise of a dielectric constant.

#### [0049]

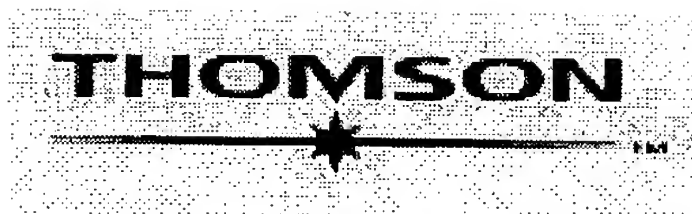
As mentioned above, from the silica precursor / organic polymer composite-body thin film of this invention, a dielectric constant is sufficiently low and it is stable, and it excels in surface smooth property, and can form insulation film for multilayer interconnections for LSI with a high mechanical strength and sufficient CMP resistance.

It can also use the porous silica thin film obtained by this invention as heat insulating materials including the bulk-form porous silica bodies except for a thin film, for example, an optical membrane and a catalyst support, an absorber, a column filling material, a caking preventive, a thickener, a pigment, an opacification agent, a ceramic, a smoke-prevention agent, an abrasive, a toothbrushing agent, etc.

#### [0050]

#### [EMBODIMENT OF THE INVENTION]





以下、本発明の実施例などを示すが、本発明の範囲はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。多孔質シリカ薄膜製造用の塗布溶液の評価は下記の方法により行った。

(1) 塗布溶液中における水およびアルコール量

塗布溶液 1 ml 中に内部標準としてジメトキシエタン 0.2 g を添加し、島津社製ガスクロマトグラフィー GC-7A を用いて該塗布溶液中の水およびエタノールの量を測定した。カラム充填材としてジーエルサイエンス社製 Gaskuropack 56 を用い、温度プログラムは導入 100°C、2 min 保持、昇温速度 10°C/min、最終 200°C、16 min 保持とした。検出器には TCD を用い、別に作成した検量線を用いて内部標準との面積比より水およびエタノールの量を求めた。

#### 【0051】

シリカ前駆体に対する水の重量比は、シリカ前駆体の重量を便宜上、仕込みのアルコキシシランの全量がシリカに転化した場合の重量と上述のガスクロ法により求めた水の重量とから算出した。シリカに転化した場合の重量とは、たとえばアルコキシシランとしてテトラメトキシシランを 1 モル使った場合、1 モ

Hereafter, the Example of this invention etc. is shown.

However, the range of this invention is not limited at all by the these Example etc.

It performed evaluation of the application solution for porous silica thin film manufacture by the following method.

(1) The water and the amount of alcohol in an application solution

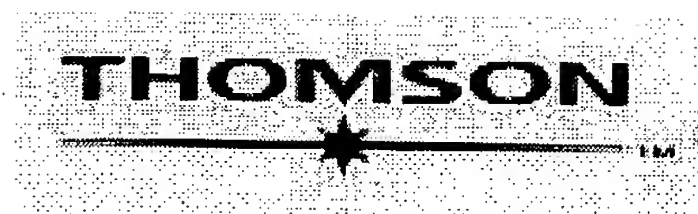
It adds dimethoxyethane 0.2g as an internal standard into 1 ml of application solutions, it measured the water in this application solution, and the quantity of ethanol using Shimadzu company make gas-chromatography GC-7A.

The temperature program was taken as 100 degrees C of introduction, 2min holding, the temperature increase rate of 10 degrees C / min, 200 degrees C of last, and 16min holding, using GL Sciences Inc. Gaskuropack56 as a column filling material.

It required the detector for the quantity of water and ethanol from the area ratio with an internal standard using the analytical curve independently made using TCD.

#### [0051]

It computed the weight ratio of the water with respect to the silica precursor from the weight when the whole quantity of the alkoxysilane of a preparation converts the weight of the silica precursor into a silica for convenience, and the weight of the water for which it required by the above-mentioned gas-chromatography method. With the weight at the time of converting into a silica, when 1 mol of tetra methoxysilanes is used as an alkoxysilane, it converts into the



ルの  $\text{SiO}_2$  のシリカに転化するので、その重量は 60.1 g である。複数のアルコキシシランを用いた場合には、おのおののモル分率から算出されるシリカの和の重量がシリカに転化した重量である。

#### 【0052】

##### (2) 塗布溶液の pH

pH は電極の先端を数回純水にて洗浄し、pH 4、7、9 の緩衝標準液で補正を行った後、塗布溶液 1 g を 9.9 g の 50 重量% エタノール溶液で希釈した溶液を堀場製作所製、カスタニー LAB・pH メーターで電極は 6366-10C と 6377-10D を使用し、室温にて測定した。また、多孔性シリカの評価は下記の装置および測定方法を用いて行った。

(3) 密度：薄膜の密度の測定は、理学電機社製 X 線回折装置 ATX-G を用い、多孔性シリカ薄膜を形成したウェハーに微小角度で X 線を入射させ、X 線の全反射臨界角より密度を算出した。この手法の詳細については、例えば文献（松野信也他、X 線分析の進歩、30 巻、1999 年、P. 189～）に記載されている。

#### 【0053】

##### (4) 硬度、ヤングモジュラス：

silica of 1-mol  $\text{SiO}_2$ , therefore, the weight is 60.1g.

When two or more alkoxysilanes are used, the weight of the sum of the silica computed from each molar fraction is a weight converted into the silica.

#### [0052]

##### (2) pH of an application solution

After pH washed the front end of the electrode with the several-times purified water and pH4 and the buffer standardized solution of 7 and 9 performed adjustment, the electrode used 6366-10C and 6377-10D by the Horiba make, and Custony LAB and a pH meter, and it measured the solution which diluted 1g of application solutions with the ethanol solution 50.99g weight% at room temperature.

Moreover, it performed evaluation of a porous silica using a following apparatus and a following measuring method.

(3) Density : a measurement of the density of a thin film lets the wafer in which it formed the porous silica thin film irradiate X-ray at a micro angle using X-ray-diffraction apparatus ATX-G by a Rigaku-electronic company.

It computed the density from the total-reflection critical angle of X-ray.

The detail of this procedure is described by documents (an advance of X-ray analysis besides Shin-ya Matsuno, 30 volumes, 1999, P.189-), for example.

#### [0053]

##### (4) It required using hardness and young

島津ダイナミック超微小硬度計 DUH-201 を用いて求めた。シリコンウェハーに形成された多孔性シリカ薄膜に、開き角 115 度の三角錐ダイヤモンド圧子を押し込み、負荷-徐荷の一回試験を最大荷重 0.02 mN 以上で実施した。負荷徐荷試験により、押し込み深さに対する荷重 (P) の変化と、徐荷曲線の初期勾配 (S) を求め、前記 (3) に記載された方法により膜厚を求め、以下のようにして硬度とモジュラスを求めた。算出するにあたり、予め硬度とモジュラスが既知である熱熔融石英を測定することにより、各押し込み深さにおける圧子の作用領域 A を求めておくことが必要である。

## 【0054】

硬度 (H) は、押し込み深さが膜厚の 10% における荷重 (P) とそのときの圧子の作用領域から、

$$H = P / A$$

により算出した。P と A の求め方については、文献「Oliver and Pharr, Journal of Materials Research, 7 (6), 1564 (1992)」記載の方法に従った。ヤングモジュラス (E) は、まず見かけのモジュラス  $E_r$  を次式に

modulus: Shimadzu dynamic ultra-small smallness hardness-meter DUH-201.

It stuffed the triangle-pyramid diamond pressurizing piece of 115 opening angles into the porous silica thin film formed in the silicon wafer, and implemented the one-time test of load-unloading with 0.02 or more mN of maximum loads.

By load unloading test, it searched for change of the load (P) with respect to the pushing depth, and the initial-stage gradient (S) of the unloading curve, required for film thickness by the method described by said (3), and required for hardness and a modulus as follows.

It is as follows in order to compute.

When hardness and a modulus measure beforehand thermofusion quartz which is known, it is necessary to require for the effect region A of the pressurizing piece in each pushing depth.

## [0054]

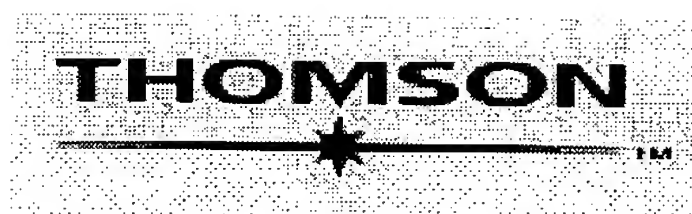
Hardness (H), the pushing depth, from the effect region of the load (P) in 10% of film thickness, and the pressurizing piece at that time,  $h = P/A$

Computed by these.

About how to require for P and A, it followed the method given in documents "Oliver and Pharr, Journal of Materials Research, 7 (6), 1564 (1992)."

Young modulus (E) computed the apparent modulus  $E_r$  by following Formula first.

$$E_r = 1.772S/2A^{0.5}$$



より算出した。

$$E_r = 1.772 S / 2 A^{0.5}$$

#### 【0055】

次にサンプルのモジュラス  $E_s$  を次式により求めた。

$$E_r = ((1 - \nu^2) / E_s + (1 - \nu^2) / E_i)^{-1}$$

ここで  $\nu$  は圧子のポアソン比、添え字  $s$  はサンプル、 $i$  は圧子を示す。また、 $E_i = 1141 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.07$  である。最大荷重における押し込み深さが  $10\%$  を超える場合は、次式による補正を行った。

$$E = E_s / 0.6777 e^{0.0392 \times (\text{押し込み深さ} / \text{膜厚} \times 100)}$$

この補正式は、MTS社製、Nano Indenter XP—ダイナミックコンタクトモジュールにより求めた膜厚に対する押し込み深さ%とモジュラスの関係を近似した補正式である。尚、本発明におけるヤングモジュラスは、 $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$  の膜厚で測定した。

#### 【0056】

(5) 比誘電率 : TiN を表面に形成したシリコンウェハ上に多孔質膜を形成した後、この薄膜の上部に SUS (ステンレス鋼) 製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径  $1.7 \text{ mm}$

#### [0055]

Next, it required for the modulus  $E_s$  of a sample by following Formula.

$$E_r = ((1 - (\text{upsilon})^2) / E_s + (1 - (\text{upsilon})^2) / E_i)^{-1}$$

As for (upsilon), Poisson's-ratio and subscript  $s$  which is a pressurizing piece is a sample here,  $i$  shows a pressurizing piece.

Moreover,  $E_i = 1141 \text{ GPa}$  = (upsilon) it is  $0.07$ .

When the pushing depth in a maximum load exceeded  $10\%$ , it performed the adjustment by following Formula.

$$E = E_s / 0.6777 e^{0.0392 \times (\text{the pushing depth} / \text{film-thickness} \times 100)}$$

This correction formula is a correction formula which approximated the relationship between pushing depth % with respect to film thickness, and a modulus for which it required with the product made by MTS, and the Nano IndenterXP-dynamic contact module.

In addition, it measured the young modulus in this invention by  $0.9$  to  $1.1 \mu\text{m}$  film thickness.

#### [0056]

(5) Dielectric constant : vapor-deposit aluminum through the mask made from SUS (stainless steel) to the upper part of this thin film after forming a porous membrane on the silicon wafer in which it formed TiN on the surface, it produces the electrode of diameter  $1.7 \text{ mm}$ , it



mの電極を作製し、インピーダンスアナライザを用いて1MHzにおける比誘電率(k)を求めた。

(6) アルキル基の含有量: 仕込んだアルコキシシラン中のケイ素原子のモル数に対するアルキル基が結合したケイ素のモル数として求めた (モル%)。

(7) 吸湿性: 相対湿度100%の雰囲気中に24時間さらした前後の比誘電率の差から判断した。

#### 【0057】

(8) 薄膜の表面平滑性: まず基板の円周方向に約5mm間隔に切り込みを入れ、その切り込みに対して垂直な方向に、米国のSloan社製DEKTAK3型表面粗さ測定装置を用いて7000 $\mu$ m走査し、シリコンウェハー表面に対して水平あわせを行う (測定速度: 35秒)。走査した中の3000 $\mu$ mの範囲をとり、その部分における表面粗度(Ra)を以下の式(3)より算出した。表面平滑性の判定は、Raが30Å以下ならば良好 (表1中では、○印)、30Åを超えた場合には不良 (表1中では、×、××印) とした。

#### 【0058】

required for the dielectric constant (k) in 1MHz using the impedance analyzer.

(6) The content of an alkyl group: it required as the number-of-moles of the silicon which the alkyl group with respect to the number-of-moles of the silicon atom in the prepared alkoxysilane connected (mol %).

(7) Hygroscopic property: it judged from the difference of a dielectric constant before and after exposing into the atmosphere of 100% relative humidity for 24 hours.

#### [0057]

(8) Surface smooth property of a thin film: put an incision in the direction of a periphery of a base plate first at about 5 mm interval, it uses the product DEKTAK3 type surface roughness measuring device made by Sloan of a USA in the vertical direction to the incision, and scans 7000 micrometer, it performs a horizontal alignment to the silicon-wafer surface (measurement speed: 35 seconds).

It took the range of 3000 micrometer of the scanned in, and computed the surface roughness (Ra) in the part from the following Formula (3).

An evaluation of surface smooth property, if 30 or less Angstrom of Ra, good (in Table 1 then CIRCLE mark), when 30Angstrom was exceeded, it considered it as the defect (in Table 1 then \* and \*\* mark).

#### [0058]



【式 1】

[FORMULA 1]

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |t(x) - \bar{t}| dx \quad \text{式 (3)}$$

(式中、 $l$ は $Ra$ を算出する範囲であり、ここでは $3000\mu m$ である。  
 $t(x)$ はシリコンウェハー上の位置 $x$ における高さ、 $\bar{t}$ は $Ra$ を算出する範囲での高さの平均値である。)

In Formula (3),

$l$  is range which computes  $Ra$ ,

Here, they are 3000micrometers.

$t(x)$  is the height in the position  $x$  of a silicon wafer,

$\bar{t}$  is the average value of the height in the range which computes  $Ra$ .

【0059】

[0059]

(9) 密着性：シリコンウェハ上に形成された多孔性シリカ薄膜に、ERICHSEN 社製の Cross Hatch Cutter を塗膜に対し 20 度に保って押し当て、2～5 秒 / 10 cm の速度で幅 1 mm、100 分の基盤目状の切り傷をつけた。基盤目の上に幅 18 mm、粘着力 2.94 N / 10 mm 以上のセロハン粘着テープを貼り付け、塗膜にテープを完全に付着させた後、テープの一端を持って塗布面に直角に保ち、瞬間的に引き剥がす。基盤目状の傷の状態を観察し、JIS-K-5400 付着性に記載されている基盤目試験の評価点数に従い評価した。

(9) Adhesiveness :

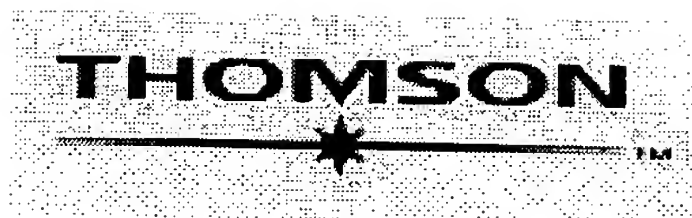
It maintained and pressed Cross Hatch Cutter made from ERICHSEN against 20 degrees to the coating film, and attached the incised wound of the form of a squares of a width of 1 mm, and 100 measures to the porous silica thin film formed on the silicon wafer at the speed of 2-5 seconds / 10 cm.

After bonding a width of 18 mm, and the cellophane adhesive tape more than cohesion 2.94 N/10 mm on a squares and letting a tape attach to a coating film completely, it keeps it right-angled to a coated surface with the end of a tape, and pulls off momentarily.

It observes the state of a squares-form wound, it evaluated according to the number of scores of the cross-cut adhesion test described by the JIS-K-5400 sticking property.

【0060】

[0060]



(10) 化学機械研磨 (CMP) 試験: 本発明の多孔性シリカ薄膜上に、厚さ1000 ÅのP-TEOSをアプライドマテリアルズ社製のプラズマCVD装置、モデルP5000を用いてデポジションした。このようにして得られたP-TEOS付の薄膜上に研磨スラリーを2滴滴下し、研磨パッド (直径17 mm) を用いて、上方から4.8 psiの押圧を印可しながら150 rpmの速さで2分間研磨した。目視および光学顕微鏡にて表面観察を行い、表面の平滑性、膜はがれがないか否か、さらに基板が完全に露出しているか否かを調べた。研磨スラリーはシリカゾル系 (シリカ濃度13%、一次粒径30 nm、pH = 10.8 (アンモニア性)) のものを使用した。研磨パッドは発泡ポリウレタン系パッド (厚さ約1.8 mm) を使用した。

## 【0061】

## 【実施例1】

メチルトリエトキシシラン1480 g、テトラエトキシシラン480.0 g、水523.0 g、および水湿潤スルホン酸型陽イオン交換樹脂 (オルガノ社製、アンバーリストRCP-160M: 商品名) 120 ml (水9

(10) Chemo-mechanical polishing (CMP) test : on the porous silica thin film of this invention, it used the Applied Materials plasma-CVD apparatus and the model P5000, and carried out the deposition of the P-TEOS of thickness 1000Angstrom.

Thus, two drops of polishing slurries are added dropwise on a thin film with obtained P-TEOS, it ground for 2 minutes with the speed of 150 rpm using the polishing pad (diameter 17 mm), carrying out the license of the press of 4.8psi(s) from upper direction.

The visual-observation and the light microscope performed the surface observation, and it examined whether moreover, the base plate would be completely exposed in whether there are surface smoothness and membrane peeling.

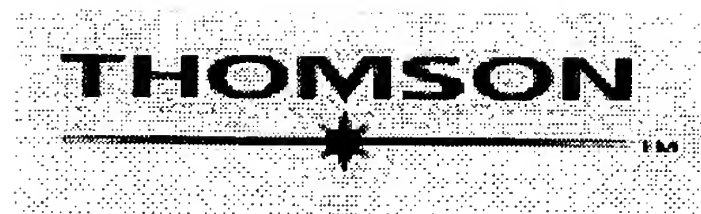
The polishing slurry used one of a silica-sol type (silica concentration of 13%, the primary particle diameter of 30 nm, pH = 10.8 (ammonia property)).

The polishing pad used the foaming polyurethane type pad (about 1.8 mm in thickness).

## [0061]

## [EXAMPLE 1]

It mixed methyl triethoxysilane 1480g, tetraethoxysilane 480.0g, 523.0g of water, and 120 ml (organo company make, Amberlyst RCP-160M: brand name) (92g content of water) of water moisture sulphonic-acid-type cation exchange resins, and it stirred for 8 hours, performed 50 degrees C of pretreatments, and



2 g 含有)を混合し、50℃、8時間攪拌して前処理を行い、イオン交換樹脂をろ別した。ろ過した溶液790 gに、有機ポリマーとしてペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル(数平均分子量は800) 267.0 gを加えた溶液1057 gから、ロータリーエバポレーターで50℃、1時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノール混合物を留去し、水およびエタノールの含有量を調整した。得られた溶液に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート963 g、および水30.0 gを加えることで、塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.6であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.5であり、水重量>エタノール重量であった。さらに、該溶液のpHは5.6であった。

#### 【0062】

この塗布溶液を6インチシリコンウェハー上に3 ml 滴下し、2000 rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間焼成して、表面が平滑な膜厚が

made filtered separation of the ion exchange resin.

From 1057g of solutions which added 267.0g (a number average molecular weight is 800) of pentaerythritol polyethyleneglycol tetra acetate esters as an organic polymer, it was performing 50 degrees C and pressure-reduction treatment of 1 hour by a rotating evaporator, and it distilled water and the ethanol mixture in 790g of filtered solutions, and adjusted the content of water and ethanol to them.

It prepared the application solution by adding propylene-glycol methyl-ether acetate 963g and 30.0g of water to the obtained solution.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.6.

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is 2.5.

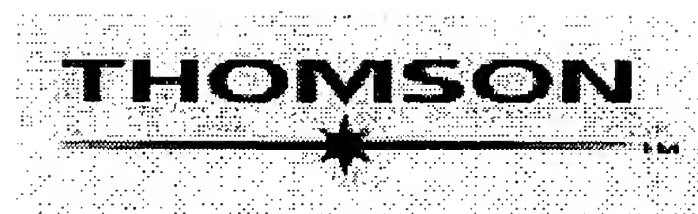
It was a water weight > ethanol weight.

Furthermore, pH of this solution was 5.6.

#### [0062]

3 ml of this application solution was added dropwise on the 6 inch silicon wafer, and it made the spin coating for 60 seconds in 2000 rpm.

After that, in air, it bake-processed at 400 degrees C under nitrogen atmosphere continuously in 200 degrees C for 1 minute by 120 degrees C for 1 hour for 1 hour, and the film



0.98  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ塗膜を得た。得られた薄膜の密度は0.72 g/cc、また水銀プローブにより求められた1 MHzにおける比誘電率は1.92であり、 $\text{SiO}_2$ の誘電率である4.5を大きく下回っていた。さらに24時間後の比誘電率は1.93であり、比誘電率は安定であった。表面平滑性は良好で、硬度は0.62 GPa、ヤングモジュラスは3.3 GPa、密着性テストは10点（正方形部分のはがれはまったく無い）で、CMPテストのあとの薄膜表面には傷などはまったく見られなかった。

【0063】

## 【実施例2】

実施例1において、有機ポリマーとして数平均分子量が800のペンチットポリエチレングリコールペンタ酢酸エステルを用いた以外は実施例1と同様の操作で、本実施例の塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.6であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.9であり、水重量>エタノール重量であった。塗布溶液のpHは5.4であった。調製した該塗布溶液を実施例1と同様の操

thickness with the flat and smooth surface obtained the porous silica coating film which is 0.98 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz required for the density of the obtained thin film by 0.72 g/cc and a mercury probe is 1.92.

It was much less than 4.5 which is the dielectric constant of  $\text{SiO}_2$ .

Furthermore, the dielectric constant of 24 hours later is 1.93.

The dielectric constant was stable.

Surface smooth property is good, as for hardness, 3.3GPa and the adhesiveness test of 0.62GPa and a young modulus are ten points (there is no peeling for a square molding part), and the wound etc. was not seen at all in the thin film surface after a CMP test.

[0063]

## [EXAMPLE 2]

In Example 1, except that the number average molecular weight used the pentitol polyethyleneglycol penta acetate ester of 800 as an organic polymer, it is the operation similar to Example 1, and prepared the application solution of this Example.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.6.

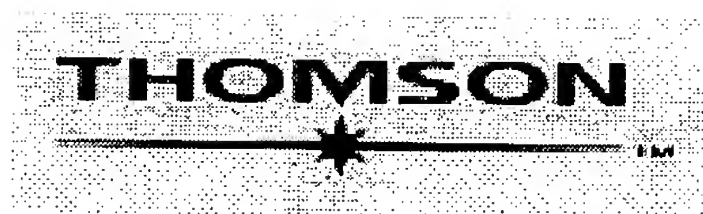
The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is 2.9.

It was a water weight > ethanol weight.

PH of an application solution was 5.4.

It applied and formed this prepared application





作で塗布、成膜して、表面が平滑な厚さ  $0.99 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の密度は  $0.75 \text{ g/cc}$ 、また水銀プローブにより求められた  $1 \text{ MHz}$  における比誘電率は  $1.91$  であり、さらに  $24$  時間後の比誘電率は  $1.93$  であり、比誘電率は安定であった。表面平滑性は良好で、硬度は  $0.65 \text{ GPa}$ 、ヤングモジュラスは  $3.1 \text{ GPa}$ 、密着性テストは  $10$  点であり、CMPテストのあとの薄膜表面には傷などはまったく見られなかった。

## 【0064】

## 【実施例3】

実施例1において、有機ポリマーとして数平均分子量が  $800$  のペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ（カルボキシメチルエーテルジメチルアミド）を用いた以外は実施例1と同様の操作で、本実施例の塗布溶液を調整した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比（WR）は  $0.6$  であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は  $2.9$  であり、水重量  $>$  エタノール重量であった。塗布溶液の  $\text{pH}$  は  $5.5$  であった。調製した該塗布溶液を実施例1と同様の操作で塗布、成膜して、

solution into a film by the operation similar to Example 1, and obtained the porous silica thin film which is  $0.99$  micrometer in thickness with the flat and smooth surface.

The dielectric constant in  $1 \text{ MHz}$  required for the density of the obtained thin film by  $0.75 \text{ g/cc}$  and a mercury probe is  $1.91$ , and the dielectric constant of  $24$  more hours later is  $1.93$ .

The dielectric constant was stable.

Surface smooth property is good and  $0.65 \text{ GPa}$  and the young modulus of hardness of  $3.1 \text{ GPa}$  and an adhesiveness test are ten points.

In the thin film surface after a CMP test, the wound etc. was not seen at all.

## [0064]

## [EXAMPLE 3]

In Example 1, except that the number average molecular weight used the pentaerythritol polyethyleneglycol tetra (carboxymethyl ether dimethyl amido) of  $800$  as an organic polymer, it is the operation similar to Example 1, and adjusted the application solution of this Example.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was  $0.6$ .

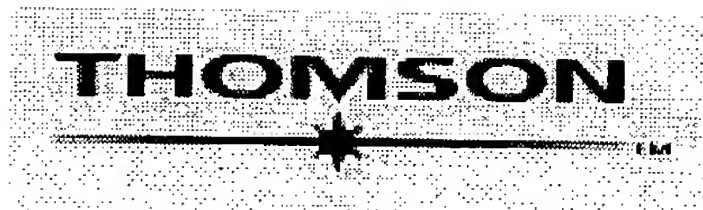
The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is  $2.9$ .

It was a water weight  $>$  ethanol weight.

PH of an application solution was  $5.5$ .

It applied and formed this prepared application solution into a film by the operation similar to





表面が均一な厚さ  $1.01 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜は、密度は  $0.75 \text{ g/cc}$ 、また水銀プローブにより求められた  $1 \text{ MHz}$  における比誘電率は  $1.93$  であり、さらに  $24$  時間後の比誘電率は  $1.91$  であり、比誘電率の上昇はなく安定であった。表面平滑性は良好で、硬度は  $0.69 \text{ GPa}$ 、ヤングモジュラスは  $3.6 \text{ GPa}$ 、密着性テストは  $10$  点であり、CMPテストのあとの薄膜表面には傷などはまったく見られなかった。

【0065】

## 【実施例4】

実施例1において、留去後の溶液に添加する水を  $480 \text{ g}$  にした以外は実施例1と同様の操作で、本実施例の塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は  $2.7$  であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は  $12.1$  であり、水重量 > エタノール重量であった。調製した該塗布溶液を実施例1と同様の操作を行うことで、表面が均一な厚さ  $0.92 \mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜は、密度は  $0.74 \text{ g/cc}$ 、また水銀プローブにより求められた

Example 1, and obtained the porous silica thin film which is  $1.01$  micrometer in thickness with the uniform surface.

The dielectric constant in  $1 \text{ MHz}$  which was required for the density by  $0.75 \text{ g/cc}$  and a mercury probe as for the obtained thin film is  $1.93$ , and the dielectric constant of  $24$  more hours later is  $1.91$ .

There is no raise of a dielectric constant. It was stable.

Surface smooth property is good and  $0.69 \text{ GPa}$  and the young modulus of hardness of  $3.6 \text{ GPa}$  and an adhesiveness test are ten points.

In the thin film surface after a CMP test, the wound etc. was not seen at all.

[0065]

## [EXAMPLE 4]

In Example 1, other than having set to  $480 \text{ g}$  the water which it adds to the solution after a distillation, it is the operation similar to Example 1, and prepared the application solution of this Example.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was  $2.7$ .

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is  $12.1$ .

It was a water weight > ethanol weight.

By performing the operation similar to Example 1 for this prepared application solution, it obtained the porous silica thin film which is  $0.92$  micrometer in thickness with the uniform surface.

1 MHzにおける比誘電率は1.94であり、さらに24時間後の比誘電率は1.93であり、比誘電率の上昇はなく安定であった。表面平滑性は良好で、硬度は0.63 GPa、ヤングモジュラスは3.0 GPa、さらに密着性テストは10点であり、CMPテストのあとの薄膜表面には傷などはまったく見られなかった。

【0066】

## 【実施例5】

メチルトリエトキシシラン1480g、テトラエトキシシラン480g、水523g、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（数平均分子量は500で80重量%水溶液）869g、および水湿潤スルホン酸型陽イオン交換樹脂（オルガノ社製、アンバーリストRCP-160M）120ml（水92g含有）を混合し、50℃、8時間攪拌して前処理を行い、イオン交換樹脂をろ別することで溶液を調製した。調製した溶液1060.1gから実施例1と同様の操作で本実施例の塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比（WR）は0.6であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタ

The dielectric constant in 1MHz which was required for the density by 0.74 g/cc and a mercury probe as for the obtained thin film is 1.94, the dielectric constant of 24 more hours later is 1.93.

There is no raise of a dielectric constant.

It was stable.

Surface smooth property is good, hardness is 0.63GPa and young moduluses are 3.0GPa(s), furthermore, an adhesiveness test is ten points. In the thin film surface after a CMP test, the wound etc. was not seen at all.

[0066]

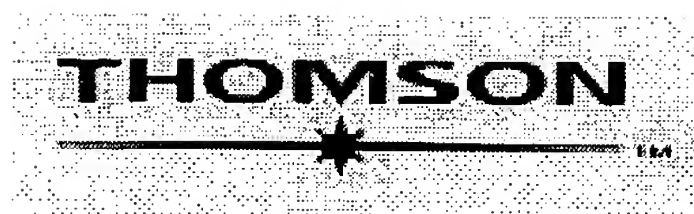
## [EXAMPLE 5]

It mixes methyl triethoxysilane 1480g, tetraethoxysilane 480g, 523g water, and polyethyleneglycol dimethyl-ether (number average molecular weight is 80-weight% aqueous solution at 500) 869g, and 120 ml (organo company make, Amberlyst RCP-160M) (92g content of water) of water moisture sulphonic-acid-type cation exchange resins, it stirred for 8 hours, performed 50 degrees C of pretreatments, and prepared the solution by carrying out filtered separation of the ion exchange resin.

It prepared the application solution of this Example by the operation similar to Example 1 from prepared 1060.1 g solution.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.6.

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is



ノールに対する重量比は2.6  
であり、水重量>エタノール重  
量であった。該溶液に微量のア  
ンモニア水溶液を添加して、溶  
液のpHを6.8に調製した。  
該塗布溶液を使って、実施例1  
と同様の操作で塗布、焼成する  
ことで、表面が均一な厚さ0.  
99  $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を  
得た。得られた薄膜は、密度は  
0.72 g/cc、また水銀ブ  
ローブにより求められた1MH  
zにおける比誘電率は1.96  
であり、さらに24時間後の比  
誘電率は1.91であり、比誘  
電率の上昇はなく安定であっ  
た。表面平滑性は良好で、硬度  
は0.81 GPa、ヤングモジ  
ュラスは4.2 GPa、密着力  
は10点であり、CMPテスト  
のあとの薄膜表面には傷などは  
まったく見られなかった。

【0067】

## 【実施例6】

メチルトリエトキシシラン14  
80 g、テトラエトキシシラン  
480.0 g、水523.0 g、  
および水湿潤スルホン酸型陽イ  
オン交換樹脂（オルガノ社製、  
アンバーリストRCP-160  
M）120 ml（水92 g含有）  
を混合し、50℃、8時間攪拌  
して前処理を行い、イオン交換  
樹脂をろ別した。ろ過した溶液

2.6.

It was a water weight &gt; ethanol weight.

It adds a trace amount ammonia-water solution  
to this solution, it prepared pH of a solution to  
6.8.

It used this application solution and obtained the  
porous silica thin film which is 0.99 micrometer  
in thickness with the uniform surface by  
applying and bake-processing by the operation  
similar to Example 1.

The dielectric constant in 1MHz which was  
required for the density by 0.72 g/cc and a  
mercury probe as for the obtained thin film is  
1.96, the dielectric constant of 24 more hours  
later is 1.91.

There is no raise of a dielectric constant.

It was stable.

Surface smooth property is good, hardness is  
0.81GPa and young moduluses are 4.2GPa(s),  
the number of adhesive force is ten.

In the thin film surface after a CMP test, the  
wound etc. was not seen at all.

[0067]

## [EXAMPLE 6]

It mixes methyl triethoxysilane 1480g, tetra  
ethoxysilane 480.0g, 523.0g of water, and 120  
ml (organo company make, Amberlyst  
RCP-160M) (92g content of water). of water  
moisture sulphonc-acid-type cation exchange  
resins, it stirred for 8 hours, performed 50  
degrees C of pretreatments, and carried out  
filtered separation of the ion exchange resin.  
From 896.7g of solutions which added the  
106.7 g pentaerythritol polyethyleneglycol tetra

7.90 gに、有機ポリマーとしてペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル(数平均分子量は800) 1.067 gを加えた溶液8.967 gから、ロータリーエバポレーターで50℃、1時間の減圧処理を行うことで、水およびエタノールを留去した。得られた溶液に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート9.63 g、および水3.00 gを加えることで、塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.59であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.5であり、水重量>エタノール重量であった。さらに、該溶液のpHは5.6であった。

## 【0068】

この塗布溶液を6インチシリコンウェハー上に3ml滴下し、2000 rpmにて60秒間回転塗布した。その後、空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間焼成して、表面が平滑な膜厚が0.99  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ塗膜を得た。得られた薄膜は、密度は1.05 g/cc、また水銀プローブにより求められた1 MHzにおける比誘電率は

acetate ester (a number average molecular weight is 800) to 790g of filtered solutions as an organic polymer, it is performing 50 degrees C and pressure-reduction treatment of 1 hour by a rotating evaporator, and distilled water and ethanol.

It prepared the application solution by adding propylene-glycol methyl-ether acetate 9.63g and 30.0g of water to the obtained solution.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.59.

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is 2.5.

It was a water weight > ethanol weight.

Furthermore, pH of this solution was 5.6.

## [0068]

3 ml of this application solution is added dropwise on a 6 inch silicon wafer, it carried out the spin coating for 60 seconds in 2000 rpm.

After that, it bake-processed at 400 degrees C under nitrogen atmosphere continuously in air in 200 degrees C for 1 minute by 120 degrees C for 1 hour for 1 hour, and the film thickness with the flat and smooth surface obtained the porous silica coating film which is 0.99 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz which was required for the density by 1.05 g/cc and a mercury probe as for the obtained thin film is 2.22.





2.22であり、 $\text{SiO}_2$ の誘電率である4.5を大きく下回っていた。さらに24時間後の比誘電率は2.23であり、比誘電率は安定であった。表面平滑性は良好で、硬度は1.32 GPa、ヤングモジュラスは5.5 GPa、密着性は10点であり、CMPテストのあとの薄膜表面には傷などはまったく見られなかった。

It was much less than 4.5 which is the dielectric constant of  $\text{SiO}_2$ .

Furthermore, the dielectric constant of 24 hours later is 2.23.

The dielectric constant was stable.

Surface smooth property is good and, as for 1.32GPa and a young modulus, 5.5GPa and adhesiveness of hardness are ten points.

In the thin film surface after a CMP test, the wound etc. was not seen at all.

#### 【0069】

#### [0069]

##### 【比較例1】

##### [COMPARATIVE EXAMPLE 1]

実施例1において、有機ポリマーとして数平均分子量が1000のポリプロピレングリコールを用いた以外は実施例1と同様の操作で、本比較例の塗布溶液を調製した。該塗布溶液に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.6であった。該塗布溶液に含まれる水のエタノールに対する重量比は2.9であり、水重量>エタノール重量であった。塗布溶液のpHは5.3であった。調製した該塗布溶液を実施例1と同様の操作で塗布、成膜して、厚さ1.05  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得たが、表面の平滑性が著しく悪く、薄膜の評価が不可能であった。

In Example 1, except that the number average molecular weight used polypropylene glycol of 1000 as an organic polymer, it is the operation similar to Example 1, and prepared the application solution of this Comparative Example.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.6.

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is 2.9.

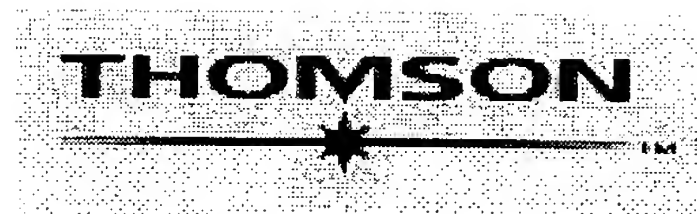
It was a water weight > ethanol weight.

PH of an application solution was 5.3.

It applied and formed this prepared application solution into a film by the operation similar to Example 1, and obtained the porous silica thin film with a thickness of 1.05 micrometer.

However, surface smoothness was remarkably bad and evaluation of a thin film became impossible.





【0070】

## 【比較例2】

実施例1において水およびエタノールを留去しない以外は、実施例1と同様の操作で、本比較例の塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)は0.8であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は0.4であり、水重量<エタノール重量であった。pHは5.7であった。得られた薄膜の密度は0.73 g/cc、また水銀プローブにより求められた1MHzにおける比誘電率は1.95であり、さらに24時間後の比誘電率は1.98であり、比誘電率は安定であったが、表面平滑性が不良で、硬度は0.24 GPa、ヤングモジュラスも1.3 GPaであり、密着性も0点であったため、CMPテストのあとの薄膜表面には剥離状の傷が多数見られ、銅配線用の絶縁薄膜としては不適であることが分かった。

【0071】

## 【比較例3】

実施例1において、塗布溶液に硫酸を添加する以外は実施例1

[0070]

## [COMPARATIVE EXAMPLE 2]

Other than not distilling water and ethanol in Example 1, it is the operation similar to Example 1, and prepared the application solution of this Comparative Example.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.8.

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is 0.4.

It was a water weight < ethanol weight.

PH was 5.7.

The dielectric constant in 1MHz required for the density of the obtained thin film by 0.73 g/cc and a mercury probe is 1.95, the dielectric constant of 24 more hours later is 1.98.

The dielectric constant was stable.

However, surface smooth property is unsatisfactory and the hardness also of 0.24GPa and a young modulus is 1.3GPa(s).

Since adhesiveness was also zero point, many wounds of the form of exfoliation were seen and it turned out that the thin film surface after a CMP test is unsuitable as an insulated thin film for copper wirings.

[0071]

## [COMPARATIVE EXAMPLE 3]

In Example 1, other than adding a sulfuric acid to an application solution, it is the operation

と同様の操作で、本比較例の塗布溶液を調製した。該塗布溶液中に含まれる水のシリカ前駆体に対する重量比 (WR) は 0.6 であった。該塗布溶液中に含まれる水のエタノールに対する重量比は 2.9 であり、水重量 > エタノール重量であった。塗布溶液の pH は 4.1 であった。調製した塗布溶液を実施例 1 と同様の操作で塗布、成膜して、厚さ 0.95  $\mu\text{m}$  の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜は、密度は 0.76  $\text{g/cc}$ 、また水銀プローブにより求められた 1 MHz における比誘電率は 1.96 であり、さらに 24 時間後の比誘電率は 1.95 であり、比誘電率の上昇はなく安定であった。表面平滑性は良好であったが、硬度は 0.28 GPa、ヤングモジュラスは 1.2 GPa であり、密着性は 2 点で、CMP テストのあとの薄膜表面には無数の傷が見られ、銅配線用の絶縁膜としては不適である。実施例および比較例で用いた塗布溶液の組成、物性および得られた多孔性シリカ薄膜の物性をまとめて表 1 に示す。

【0072】

similar to Example 1, and prepared the application solution of this Comparative Example.

The weight ratio (WR) with respect to the silica precursor of the water contained in this application solution was 0.6.

The weight ratio with respect to ethanol of the water contained in this application solution is 2.9.

It was a water weight > ethanol weight.

PH of an application solution was 4.1.

It applied and formed the prepared application solution into a film by the operation similar to Example 1, and obtained the porous silica thin film with a thickness of 0.95 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz which was required for the density by 0.76 g/cc and a mercury probe as for the obtained thin film is 1.96, and the dielectric constant of 24 more hours later is 1.95.

There is no raise of a dielectric constant.

It was stable.

Surface smooth property was good.

However, hardness is 0.28GPa and young moduluses are 1.2GPa(s).

It is two points, and in the thin film surface after a CMP test, a countless wound is seen and adhesiveness is unsuitable as insulation film for copper wirings.

A composition, the physical property, and the obtained porous silica physical properties of thin film of the application solution used by an Example and Comparative Example are collectively shown in Table 1.

[0072]

【表 1】

[TABLE 1]

塗布溶液の組成及び物性	シリカ前駆体*	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	有機ポリマー**	MTES と TEOS	←	←	←	←	←	←	←	←
		A	B	C	A	D	A	ポリビニルアルコール	A	A
	水のシリカ前駆体に対する重量比(WR)	0.6	0.6	0.6	2.7	0.6	0.59	0.6	0.8	0.6
	水のエタノールに対する重量比	2.5	2.9	2.9	12.1	2.6	2.5	2.9	0.4	2.9
	pH	5.6	5.4	5.5	—	6.8	5.6	5.3	5.7	4.1
多孔性シリカ薄膜の物性	密度	0.72	0.75	0.75	0.74	0.72	1.06	0.72	0.73	0.76
	比誘電率 ( ) は 100% 相対湿度中 24 時間放置後の値	1.92 (1.93)	1.91 (1.93)	1.93 (1.91)	1.94 (1.93)	1.96 (1.91)	2.22 (2.23)	1.92 (1.93)	1.95 (1.98)	1.96 (1.95)
	硬度	0.62	0.65	0.69	0.63	0.81	1.32	—	0.24	0.28
	表面平滑性	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	ヤングモジュラス	3.3	3.1	3.6	3.0	4.2	5.5	—	1.3	1.2
	密着性(点)	10	10	10	10	10	10	—	—	2

\*1 MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=テトラエトキシシラン

\*2 ポリマー-A=ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル

ポリマー-B=ペンチットポリエチレングリコールペンタ酢酸エステル

ポリマー-C=ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ(カルボキシメチルエーテルジメチルアミド)

ポリマー-D=ポリエチレングリコールジメチルエーテル

Horizontal headings: Example 1-6 Comparative Example 1-3

Vertical headings:

A composition and physical property of an application solution

The physical property of a porous silica thin film

Vertical subheadings:

Silica precursor

organic polymer

The weight ratio with respect to the silica precursor of water (WR)

The weight ratio with respect to ethanol of water

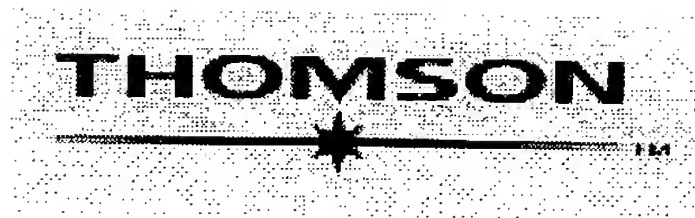
Density

Dielectric-constant ( ) is a value after 24-hour leaving as it is in 100% relative humidity.

Hardness

Surface smooth property

Young modulus



Adhesiveness (point)

Column 1 :

MTES and TEOS

Column 9 :

Polypropylene glycol

\*1 MTES= methyl triethoxysilane, TEOS= tetra ethoxysilane

\*2

Polymer A= pentaerythritol polyethyleneglycol tetra acetate ester

Polymer B= pentitol polyethyleneglycol penta acetate ester

Polymer C- pentaerythritol polyethyleneglycol tetra (carboxymethyl ether dimethyl amido)

Polymer D= polyethyleneglycol dimethyl ether

【0073】

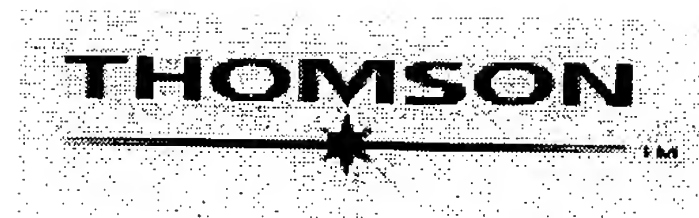
[0073]

【発明の効果】

本発明による多孔性シリカ薄膜は、比誘電率が十分に低く安定で、かつヤングモジュラスと硬度が十分に高いので、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

The porous silica thin film by this invention has an enough low stable dielectric constant, and since a young modulus and hardness are high enough, it is the optimal as an object for the insulation film of the base plate for LSI multilayer interconnections, or a semiconductor element.



## THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)